

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## NEUE FOLGE. BAND XXXIV.

*I. Einige Versuche über die Absorption von Gasen durch grauen vulkanisirten Kautschuk; von G. Hüfner.*

In Bd. 8 dieser Annalen (p. 29 — 52) hat Wroblewski neben anderen eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, die er zum Zwecke einer genauen Bestimmung der Absorptionscoëfficienten verschiedener Gase für den rothen vulkanisirten Kautschuk unternommen. Er gibt an, das von ihm benutzte Material sei schon vor  $4\frac{1}{2}$  Jahren angeschafft gewesen; es habe sein frisches Aussehen vollständig und den dem frischen Kautschuk eigenthümlichen Geruch in beträchtlichem Grade verloren gehabt. Das specifische Gewicht eines mit Wasser ausgekochten Stückes habe — im Mittel aus zwei Bestimmungen — 1,02685 bei  $15^{\circ}$  betragen. Die von ihm untersuchten Gase waren Stickoxydul, Kohlensäure, Wasserstoff und atmosphärische Luft, und die einzelnen Temperaturen, bei welchen die Absorption jedesmal vor sich ging, bewegten sich zwischen  $0^{\circ}$  und  $20^{\circ}$ .

Wroblewski hat nun gefunden, dass bei  $0^{\circ}$  der Absorptionscoëfficient des Stickoxyduls für rothen Kautschuk etwa 1,5 mal grösser als derjenige der Kohlensäure, 32 mal grösser als derjenige der Luft und etwa 95 mal grösser als derjenige des Wasserstoffes ist, und hat aus seinen Versuchsdaten ferner den Schluss abgeleitet, dass mit wachsender Temperatur die Absorption bei Stickoxydul und Kohlensäure ab-, bei Luft und Wasserstoff dagegen zunähme, und dass endlich die Absorptionscoëfficienten in allen vier Fällen lineare Functionen der Temperatur seien. Seine Interpolationsformeln sind folgende:

$\alpha_s = 1,9561 - 0,026\ 649$	$\vartheta$	für Stickoxydul,
$\text{''} = 1,2779 - 0,015\ 757$	$\vartheta$	'' Kohlensäure,
$\text{''} = 0,02050 + 0,004\ 071$	$\vartheta$	'' Wasserstoff,
$\text{''} = 0,06075 + 0,003\ 757$	$\vartheta$	'' Luft.

Ich habe aus praktischen Gründen seit einem Jahre eine Reihe ähnlicher Beobachtungen wie Wroblewski über das Verhalten des Kautschuks gegen Gase angestellt; allein ich habe dazu eine Kautschuksorte gewählt, die man täglich zum Verschliessen von Gefässen verwendet, nämlich solide Stopfen aus grauem vulkanisirten Kautschuk.<sup>1)</sup> Dieselben waren noch frisch, ziemlich weich und bei Zimmertemperatur leichter als Wasser. Ihr specifisches Gewicht betrug, nachdem man sie eine halbe Stunde lang mit destillirtem Wasser gekocht und dann rasch in kaltem Wasser abgekühlt hatte, bei 0° 1,0084, bei 21° dagegen 0,9965. Es berechnet sich daraus, wenn man die Ausdehnung während dieses Intervalles als genau der Temperatur proportional annimmt, der sehr bedeutende Ausdehnungscoëfficient meiner Kautschuksorte von 0,0006 für den einzelnen Grad.

Zu den Absorptionsversuchen diente ein Apparat, der früher schon zu einem ähnlichen Zwecke benutzt und auch bereits in diesen Annalen<sup>2)</sup> beschrieben worden ist. Derselbe war diesesmal aber insofern abgeändert, als an das freie Ende des im rechten Winkel gebogenen, mit der äusseren Luft communicirenden Manometerschenkels eine etwas weitere, auf der dem Apparate abgekehrten Seite mit einem dicht schliessenden Hahne versehene Röhre angeschliffen worden, die sich für jeden einzelnen Versuch von neuem mit Phosphorsäureanhydrid beschicken liess.

Durch diese Röhre strich sowohl die Luft, die vor Anfang des Versuches mittelst der Luftpumpe aus dem Apparate gesaugt, wie dasjenige Gas, welches jedesmal in ihn hineingeleitet ward. Da sie sich an ihrem freien Ende durch einen Hahn verschliessen lässt, so war es namentlich möglich, den

1) Dieselben sind durch einen hiesigen Mechanikus aus der Strassburger Gummiwarenfabrik von Neddermann bezogen.

2) G. Hüfner, Wied. Ann. 16. p. 267 ff. 1882; vgl. namentlich Taf. III. Fig. 7.



evacuirten Apparat sammt Kautschuk mehrere Tage lang der austrocknenden Wirkung des Anhydrids zu überlassen. Ich habe in den folgenden Versuchen den evacuirten Kautschuk nur mit ganz trockenen Gasen zusammengebracht, weil er selber hygroskopisch ist und somit zu der Besorgniss Veranlassung gab, er werde nicht blos den Druck des Gases, sondern auch die Spannung des Wasserdampfes in uncontrolirbarer Weise verändern.

Die von mir untersuchten Gase sind atmosphärische Luft, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff.

Der Stickstoff wurde aus gleichen Theilen Natriumnitrit, Ammoniumnitrat und Kaliumbichromat und aus drei Theilen Wasser bereitet, darauf noch über glühendes Kupfer und zuletzt in ein Quecksilbergasometer eingeleitet; die Kohlensäure wurde aus Kreide mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt und gleichfalls in einem Quecksilbergasometer aufgefangen; der Wasserstoff endlich ward mit arsenfreiem Zink aus verdünnter reiner Schwefelsäure entwickelt, mit Kaliumpermanganat und Natronlauge gewaschen und ebenso wie die anderen Gase aufgesammelt. — Die Kautschukstopfen wurden unmittelbar vor der Einführung in den Apparat jedesmal eine halbe Stunde lang mit Wasser ausgekocht und dann rasch abgetrocknet; im Apparate selber aber wurden sie, wie vorhin schon bemerkt, vor Zulassung des Gases erst noch mehrere Tage lang in einem mit Phosphorsäureanhydrid getrockneten Vacuum erhalten. Auch das Quecksilber für das Manometer war vor dem Einbringen tagelang über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt worden. Um eine absolute Trockenheit herzustellen, wäre freilich nach Bunsen's Beobachtungen<sup>1)</sup> die Anwendung eines solchen Trockenmittels allein nicht genügend; vielmehr müsste sie noch durch eine Erhöhung der Temperatur der Glaswände auf etwa 503° unterstützt werden, weil erst bei dieser Temperatur die capillare Wasserschicht, welche die Glasflächen auch in einem scheinbar trockenen Raume noch gleichmässig bedeckt, sich beseitigen lässt. Bei Versuchen mit Kohlensäure würde dieser Umstand nach

1) Siehe Bunsen's bedeutungsvolle Untersuchungen in Wied. Ann. 24. p. 327. 1885.

Bunsen<sup>1)</sup> sehr wesentlich in Betracht kommen; indessen nur bei grossen Oberflächen, welche mindestens 100 qcm überschreiten.<sup>2)</sup> So gross aber sind etwa die inneren freien Oberflächen meiner Absorptiometer, und Unterschiede von 0,1 ccm Gas liegen, wie sich nachher zeigen wird, bei einem Gesamtvolumen von ungefähr 67 ccm noch innerhalb der durch andere Umstände bedingten Schwankungen dieses Volumens.

Wenn ein Gas geprüft werden sollte, von welchem von vornherein nur ein kleiner Absorptionscoefficient erwartet werden konnte, wie Wasserstoff, Luft oder gar Stickstoff, so wurden grössere Kautschukstopfen oder mehrere von einem Gesamtgewichte von ca. 40 g angewandt; für Versuche mit Kohlensäure dagegen genügten schon 6—7 g. Diesen ungleichen Kautschukmassen entsprechend, wurden in den bezüglichen Versuchen zwei verschiedene, d. h. verschieden grosse Kautschukrecipienten tragende, Absorptiometer benutzt, welche beide von Franz Müller in Bonn gefertigt und mit vortrefflichen Hähnen versehen waren.

Bei der Wahl solider Stopfen mit der verhältnissmässig geringen Oberfläche mussten die Zeiten, während welcher die Absorption von statten ging, begreiflicherweise ziemlich gross ausfallen; und da doch gleichzeitig auch der Einfluss der Temperatur studirt werden sollte, die für die jeweilige Absorptionsgrösse gültige Temperatur aber immer nur die Mitteltemperatur eines oder mehrerer Tage sein konnte, so mussten, wollte man die Absorptionscoefficienten für hinlänglich verschiedene Temperaturen feststellen, die Versuche mit je einem Gase stets über mehrere Monate ausgedehnt werden.

Ich gebe die erhaltenen Resultate ohne weiteres in einer Reihe von Tabellen, zu deren Erläuterung Folgendes vorausgeschickt sei.

$V$  bedeutet das Anfangsvolumen des Gases; in der mit  $V'$  überschriebenen Spalte finden sich die nach erfolgter

1) Bunsen, l. c, p. 346. 347.

2) Beträge die Dicke der Wasserschicht nur 0,000 004 84 mm, so würde bei einer Temperatur von etwa 18° eine Glasfläche von 100 qcm innerhalb 40 Tagen etwa 0,1 ccm Kohlensäure absorbiren.

Absorption übrig bleibenden Volumina, ebenso wie  $V$  reducirt auf  $0^\circ$  und 760 mm Druck;  $\theta$  bezeichnet die Beobachtungstemperatur und  $v_\theta$  das Volumen des Kautschuks, berechnet für die nebenstehende Temperatur. Der Absorptionscoëfficient  $\alpha_\theta$  ist, wo er überhaupt berechnet werden konnte, im Bunsen'schen Sinne genommen.

### Versuche mit atmosphärischer Luft.

Gewicht des Kautschukstopfens = 40,8592 g, Volumen desselben bei  $0^\circ$  = 40,519 ccm.

Beobachtungstage	$V$	$\theta$	$v_\theta$	$V'$	$V - V'$
28. Februar .	66,37	10,8°	—	—	—
7. März . .	—	8,1	40,716	65,41	0,96
12. " . .	—	8,9	40,735	65,24	1,13
14. " . .	—	4,9	40,637	64,84	1,53
30. " . .	—	8,8	40,735	64,19	2,18
19. April . .	—	9,0	40,738	63,24	3,13
6. Mai . .	—	15,0	40,884	61,37	5,00
6. Juni . .	—	19,8	41,002	60,65	5,72
27. " . .	—	23,8	41,099	59,38	6,99
8. Juli . .	—	22,3	41,062	58,60	7,77
2. August . .	—	25,7	41,144	57,55	8,82
9. September	—	19,0	40,981	55,81	10,56

Man sieht, dass die Absorption länger als sechs volle Monate hindurch trotz wechselnder Temperatur continuirlich und auch — namentlich gegen das Ende der Beobachtungsreihe hin — ziemlich gleichmässig weiter schritt, und man wird fragen, weshalb ich nun plötzlich die Beobachtungsreihe abbrach, ohne das Ende der Absorption abzuwarten. Ich that es, weil ich am letzten Beobachtungstage ganz kleine Flüssigkeitströpfchen wahrnahm, die sich im Innern der Absorptiometerkugel an der ursprünglich ganz trockenen Glaswand angesetzt hatten.

Diese Beobachtung, sowie die zwar langsame, dafür aber ziemlich gleichmässig geschehende Abnahme des ursprünglichen Gasvolumens machten es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass hier nicht eine bloß physikalische Absorption vorlag, sondern ein minder einfacher Vorgang, ich meine eine

Absorption, die durch einen chemischen Process, und zwar jedenfalls durch einen Oxydationsprocess, complicirt war. Die Versuchsreihe begann mit einem Partialdrucke des Sauerstoffs = 130 mm und schloss mit einem solchen von 32 mm; trotzdem und trotz der steigenden Temperatur war die Geschwindigkeit der Volumenabnahme bis zum letzten Beobachtungstage annähernd die gleiche geblieben. Das ergibt sich aus folgender Tabelle, in welcher  $t$  das zwischen je zwei Beobachtungsterminen liegende Zeitintervall nach Tagen,  $\Delta$  den dem zugehörigen  $t$  entsprechenden Zuwachs von  $V - V'$ , und  $\Delta/t$  die während des bezüglichen Intervalles täglich absorbirte Sauerstoffmenge bedeutet.

Beobachtungstage	$V - V'$	$t$	$\Delta$	$\frac{\Delta}{t}$
28. Februar . . .	—	—	—	—
7. März . . .	0,96	7	0,96	0,137
12. " . . .	1,13	5	0,17	0,034
14. " . . .	1,53	2	0,40	0,200
30. " . . .	2,18	16	0,65	0,041
19. April . . .	3,13	20	0,95	0,047
6. Mai . . .	5,00	17	1,87	0,110
6. Juni . . .	5,72	31	0,72	0,023
27. " . . .	6,99	21	1,27	0,060
8. Juli . . .	7,77	11	0,78	0,071
2. August . . .	8,82	25	1,05	0,042
9. September . . .	10,56	38	1,74	0,046
				Mittel = 0,074

Von einigen grösseren Abweichungen abgesehen, deren Erklärung gewiss nur in dem besonderen Aggregatzustande des Absorptionsmittels zu suchen ist, betrug die täglich verschwundene Sauerstoffmenge im Mittel 0,074 ccm.

Dass die beobachtete Abnahme des ursprünglichen Luftvolumens in der That nur auf Kosten des in diesem enthaltenen Sauerstoffs erfolgt sein konnte, zeigt eine zweite Versuchsreihe, die ziemlich gleichzeitig mit und neben der ersteren mit reinem Stickgase angestellt wurde.

## Versuchsreihe mit Stickstoff.

Angewandt ein grosser und zwei kleinere Stopfen; Gesamtgewicht = 39,9787 g.

Beobachtungstage	$V$	$\vartheta$	$v_{\vartheta}$	$V'$
6. Mai . .	66,81	18,6°	—	—
26. „ . .	—	15,8	40,092	66,65
27. Juni . .	—	23,8	40,282	66,89
8. Juli . .	—	22,6	40,254	66,79
11. „ . .	—	24,3	40,294	66,99
16. „ . .	—	24,6	40,301	66,89
2. August .	—	25,7	40,328	66,91

Zieht man aus allen einzelnen Werthen für  $V'$  das Mittel, so resultirt die Zahl 66,85, welche mit dem Anfangsvolumen so gut wie identisch ist. Vorstehende Versuchsreihe kann jedenfalls soviel lehren, dass das Material, aus welchem die gewöhnlichen grauen Kautschukstopfen bestehen, bei einer mittleren Temperatur von 23° und innerhalb eines Zeitraumes von 3 Monaten keine messbaren Mengen von Stickgas aus der Atmosphäre zu absorbiren vermag.

Erst als ich sah, dass der graue vulkanisirte Kautschuk sich gegen atmosphärische Luft ganz anders verhält, als der von Wroblewski untersuchte rothe, prüfte ich auch noch sein Verhalten gegen Kohlensäure und gegen Wasserstoff.

Ich lasse zunächst die Versuche mit Kohlensäure folgen.

## Versuche mit Kohlensäure.

Angewandt drei kleine Stopfen, deren Gesamtgewicht = 6,933 g.

Tabelle I.

Beobachtungstage	$V$	$\vartheta$	$v_{\vartheta}$	$V'$	$V - V'$
4. October	105,44	13,6°	—	—	—
7. „	—	13,8	6,931	100,91	4,53
8. „	—	13,6	6,931	100,64	4,80
11. „	—	14,5	6,934	100,68	4,76
15. „	—	11,0	6,919	100,44	5,00
22. „	—	11,4	6,921	100,34	5,10
26. „	—	7,8	6,901	99,71	5,73
28. December	—	-0,8	6,874	98,97	6,65
29. „	—	-2,2	6,865	98,50	6,94
7. Januar	—	+3,6	6,889	98,89	6,55

Tabelle II.

$V - V'$	$\Delta$	$t$	$\Delta/t$	$V - V'$	$\Delta$	$t$	$\Delta/t$
4,53	4,53	3	1,51	5,73	0,63	4	0,16
4,80	0,27	1	0,09	6,65	0,92	2	0,46
4,76	-0,04	3	-0,01	6,94	0,29	1	0,29
5,00	+0,24	4	+0,06	6,55	-0,39	9	-0,04
5,10	0,10	7	0,01				

In dem Verhalten der Kohlensäure gegenüber dem Kautschuk offenbaren sich nun, wie man sieht, ganz die normalen Absorptionserscheinungen. Die Absorption erreicht rasch ihr Ende und zeigt sich andererseits deutlich abhängig von der Temperatur, in dem gewöhnlichen Sinne, dass die absorbierte Gasmenge wächst, wenn jene abnimmt, und umgekehrt.

Nimmt man das Temperaturmittel bis zu der am 11. October erfolgten Beobachtung, wo  $V'$  stationär geworden, =  $13,9^\circ$ , und das bis dahin absorbierte Gasvolumen  $V - V' = (4,80 + 4,76) / 2 = 4,78$  an, so wird der Absorptionscoefficient für diese Temperatur = 0,6898; und wenn man dasselbe mit den an den beiden folgenden Beobachtungstagen gesammelten Daten thut, so erhält man für die Mitteltemperatur  $11,2^\circ$  den Absorptionscoefficienten = 0,7298. Folgende kleine Tabelle gibt diese, sowie die für die übrigen Beobachtungstemperaturen gefundenen Absorptionscoefficienten übersichtlich zusammengestellt.

$$\begin{array}{ccccccc} \vartheta = & 13,9^\circ & 11,2^\circ & 7,8 & 3,6^\circ & -0,8 & -2,2^\circ \\ \alpha = & 0,6898 & 0,7298 & 0,8304 & 0,9508 & 0,9674 & 1,0109. \end{array}$$

Zu den Versuchen mit Wasserstoff diente wiederum ein grosser Stopfen von 40,8592 g Gewicht.

#### Versuche mit Wasserstoff.

Beobachtungstage	$\vartheta$	$v_{\vartheta}$	$V$	$V'$
13. October	12,6°	—	67,29	—
15. "	11,0	40,786	—	67,38
22. "	11,4	40,796	—	67,48
26. "	7,8	40,709	—	67,56
28. December	-0,8	40,519	—	67,37
29. "	-2,2	40,466	—	67,28
7. Januar	+3,6	40,606	—	67,47

Das Mittel aller Werthe von  $V$  und  $V'$  beträgt hiernach 67,40. Also konnte auch in dieser Versuchsreihe eine Gasabsorption nicht nachgewiesen werden. Wroblewski fand allerdings bei seinen Versuchen mit rothem Kautschuk eine ziemlich merkliche Absorption von Wasserstoffgas und meint auch annehmen zu dürfen, dass der Absorptionscoefficient sowohl dieses Gases, wie derjenige der atmosphärischen Luft, für seinen Kautschuk mit zunehmender Temperatur gleichfalls zunähme. Dieses Verhalten wäre in der That sehr auffallend. Ich kann indessen nicht ganz den Verdacht unterdrücken, dass Wroblewski's Befund mit der Anwendung feuchter Gase zusammengehangen habe. In der That könnte Wroblewski, da er sein Gas ursprünglich in feuchtem Zustande mass, der Kautschuk aber hygroskopisch ist, die Tension des Wasserdampfes nach erfolgter Gasabsorption leicht höher geschätzt haben, als sie in Wirklichkeit war; dieser Fehler musste aber um so grösser und damit der berechnete Druck des restirenden Gases selber, ebenso wie sein auf 0° und 760 mm berechnetes Volumen, um so kleiner ausfallen, je höher die Temperatur. — Auch an die „capillare Absorption“ Bunsen's könnte man hier wieder denken, weil dieselbe mit wachsender Temperatur innerhalb gewisser Grenzen zunimmt; allein gerade über das Verhalten des Wasserstoffs ist in dieser Beziehung noch gar nichts bekannt.

Weitere Versuche über das Verhalten der mir vorliegenden Kautschuksorte gegen Gase anzustellen, schien mir zwecklos, weil das Material sich ja allmählich beim Liegen an der Luft (Oxydation) verändert, und weil ein vergleichender Blick auf Wroblewski's und meine eigenen Versuchsergebnisse lehrt, dass — was freilich von vornherein zu vermuthen war — der Absorptionscoefficient eines und desselben Gases für die verschiedenen Sorten des vulkanisirten Kautschuks ein gar verschiedener sein kann. Ich habe es deshalb auch unterlassen, für den Absorptionscoefficienten der Kohlensäure eine genaue Interpolationsformel herauszurechnen.

Die Resultate vorliegender kleinen Untersuchung sind somit kurz zusammengefasst folgende:

1. Innerhalb der Temperaturen 5—25° gibt es überhaupt keinen bestimmten Absorptionscoefficienten der atmosphärischen Luft für (den von mir untersuchten) grauen vulkanisirten Kautschuk. Die scheinbare Absorption derselben durch diesen ist wesentlich zurückzuführen auf eine bei jeder der genannten Temperaturen ununterbrochen fortgehende Aufnahme von Sauerstoff, der seinerseits höchstwahrscheinlich zur allmählichen Oxydation der Kautschukmasse verbraucht wird.

2. Innerhalb der Temperaturen von 15—25° werden vom grauen vulkanisirten Kautschuk keine messbaren Mengen gasförmigen Stickstoffs absorbiert.

3. Von trockener Kohlensäure absorbiert grauer vulkanisirter Kautschuk bei einer ungefähr 2° unter Null liegenden Temperatur etwa sein gleiches Volumen. Der spezifische Absorptionscoefficient derselben nimmt ab bei wachsender Temperatur.

4. Wie gegen Stickstoff, so verhält sich der graue vulkanisirte Kautschuk innerhalb des Temperaturintervalles von 2° unter Null bis 13° darüber auch gegen Wasserstoff indifferent. Selbst nach Verlauf von 3 Monaten ist noch keine Gasabsorption nachzuweisen.

Tübingen, den 31. Januar 1888.

## II. Ueber die Bestimmung der specifischen Gewichte und Dampfspannungen einiger Gemische von schwefliger Säure und Kohlensäure; von Ad. Blümcke.

(Hierzu Taf. I Fig. 1—2.)

In der vorliegenden Arbeit habe ich die bereits früher mitgetheilte Methode zur Ermittlung von specifischen Gewichten auf Mischungen von schwefliger Säure und Kohlensäure angewendet.

Die in der letzten Arbeit<sup>1)</sup> angegebenen Werthe für die

<sup>1)</sup> Blümcke, Wied. Ann. **30**, p. 243. 1887.



specifischen Gewichte der Kohlensäure zeigten namentlich bei höheren Temperaturen Abweichungen von den von Cailletet und Mathias<sup>1)</sup> erhaltenen.

Der Grund dieser Abweichung war erstens, dass die von mir benutzte Kohlensäure nicht rein war, und habe ich wohl die hauptsächlichste Beimengung selber veranlasst, indem bei den Versuchen den Alkoholdämpfen Gelegenheit geboten war, in die Kohlensäureflasche überzugehen. Dann aber hatte ich den Fehler begangen, die Drucke, bei denen die specifischen Gewichte gemessen wurden, nicht zu controliren. Ich verband nun bei den neuen Versuchen das den Schwimmer enthaltende Rohr mit einem Manometer, und es zeigte sich, dass beim Erwärmen der Kohlensäure bis nahe an  $30^\circ \text{C}$ . dieselbe sich so ausdehnte, dass es nöthig wurde, einen beträchtlichen Theil ausströmen zu lassen, um zu verhüten, dass der ganze Apparat nur mit Flüssigkeit gefüllt war. Anfänglich benutzte ich ein Metallmanometer; allein dasselbe machte so schwankende Angaben, dass ich es späterhin durch ein Luftmanometer von hinreichender Empfindlichkeit ersetzte. Um die Temperaturbestimmungen möglichst einwandfrei zu machen, wurde das Wasser des Bades durch zwei mittelst einer Turbine getriebene Rührer in lebhafte Bewegung versetzt und das Thermometer im Rohre erst dann abgelesen, nachdem es eine halbe Stunde constant gewesen und mit dem im Bade gleiche Temperatur angezeigt hatte.

Von dem Uebelstande, welchen die Unkenntniss der Brechungsverhältnisse mit sich bringt, befreite ich mich, indem ich mehrere Versuchsreihen anstellte, bei denen der Spiegel des Schwimmers eine andere Neigung erhielt. Da bei senkrechter Spiegelstellung die anzubringende Correctur gleich Null ist, so lässt sich die einer anderen Stellung entsprechende in der gleichen Flüssigkeit unmittelbar finden, und zwar mit beliebiger Genauigkeit. Die Correctur für die Zusammendrückung des Schwimmers vernachlässigte ich, da sie ausserhalb des Bereichs der mitgetheilten Decimalstellen fällt.

1) Cailletet u. Mathias, Journ. de Phys. (2) 5. p. 549. 1886.

Als Vergleichsflüssigkeit benutzte ich für die Kohlensäure Aether, Benzin und Petroläther (spec. Gew. bei 15° C. 0,653). Die specifischen Gewichte, welche kleiner sind als letzteres, sind durch Extrapolation erhalten und können folglich kein volles Vertrauen beanspruchen, zumal die Aenderung der Dichte der Kohlensäure in der Nähe der kritischen Temperatur eine ganz bedeutende ist.

Als Vergleichsflüssigkeiten für die schweflige Säure und die Gemische dienten Mischungen von Chloroform und Aethylalkohol.

Die schweflige Säure war aus der Fabrik für chemische Producte in Thann i. E. bezogen worden. Dieselbe hatte direct nach dem Einfüllen in den Apparat eine gelblichgrüne Färbung und dunkelte später noch nach; wahrscheinlich löste sich dabei eine geringe Menge des Schwefels der Kautschukringe, womit das Gefäß abgedichtet war. Die folgende Tabelle enthält die specifischen Gewichte der Kohlensäure und der schwefligen Säure.

CO <sub>2</sub>						SO <sub>2</sub>		
Temp.	Cailletet u. Mathias	frühere Arbeit	erste Flasche	zweite Flasche	erste Füllung	zweite Füllung	Temp.	Cailletet u. Mathias
0	0,912	0,934	0,927	0,923	0,919		0	1,434 1,439
10	0,842	0,881	0,853	0,855	0,849		20	1,379 1,386
20	0,751	0,814	0,755	0,752	0,757		30	1,351 1,360
30	0,530	—	0,543	0,556	0,549		35	1,337 1,347

Die Uebereinstimmung zwischen meinen Werthen und denen von Cailletet und Mathias<sup>1)</sup> ist eine befriedigende, wenn man bedenkt, dass die von mir angewendeten Flüssigkeiten nicht chemisch rein sind.

Die Mischungen wurden hergestellt, indem das Rohr mit dem Schwimmer theilweise mit schwefliger Säure gefüllt und hierauf Kohlensäure eingelassen wurde. Bei allen Versuchen wurde die Luft entfernt, indem mehrmals schweflige Säure in das Rohr gefüllt und darauf verdampfen gelassen wurde. Beim Erwärmen änderte sich der Konzentrationsgrad der Mischungen nicht, denn ich sah niemals ein Entweichen von

<sup>1)</sup> Cailletet u. Mathias, Journ. de Phys. 1887 (11) 6. p. 414 und l. c. p. 549.

Kohlensäureblasen oder die Bildung einer Emulsion; letztere soll nach Hrn. Pictet<sup>1)</sup> beim Abkühlen unter Null eintreten. Was die Ermittlung der Procentgehalte anlangt, so wurden sie aus den Drucken ermittelt. Zu diesem Zwecke stellte ich eine eigene Versuchsreihe an, bei welcher abgewogene Mengen beider Flüssigkeiten bei  $0^\circ \text{C.}$  in das Versuchsrohr gelassen wurden, und zwar wurde dabei eine gleiche Gesamtmenge eingebracht, wie bei den übrigen Versuchen. Gewogen wurden dieselben in einer kleinen Eisenflasche (von ungefähr 9 kg Gewicht), die vor dem Füllen mit der Luftpumpe evacuirt wurde. Leider befinden sich an den Ventilen schädliche, mit Luft gefüllte Räume, auch ist es schwer, die Ueberströmungsrohre ganz mit Gas zu füllen, sodass eine kleine Quantität (5 ccm ca.) Luft mit in den Apparat gelangt. Ich bemerke aber ausdrücklich, dass nur bei dieser Versuchsreihe Luft im Apparate war. Indessen wird der Fehler in den ermittelten Zahlen kaum das Wesentliche des Resultats entstellen. Ich erhielt so folgende Zahlen:

Gewicht der Mischung	Gehalt an $\text{CO}_2$		Differenz
	beobachtet	ber. aus d. Druck	
373 g	13 %	16 %	+3
443 "	28 "	32 "	+4
468 "	33 "	34 "	+1
378 "	24 "	24,5 "	+0,5
400 "	32,5 "	29,7 "	-2,8
420 "	38,6 "	39,6 "	+1

Es ist übrigens nur bei der ganz speciellen vorliegenden Versuchsanordnung gestattet, die Concentrationen angenähert aus den Drucken zu berechnen. Folgende Zahlen beweisen, dass bei geringer Füllung des Apparates erhebliche Abweichungen vorkommen:

Gewicht der Mischung	Gehalt an $\text{CO}_2$		Differenz
	beobachtet	ber. aus d. Druck	
98 g	32,7%	25,3%	- 7,4
121 "	45,5 "	39,4 "	- 6,1
193 "	50 "	49 "	- 1,0
73 "	24,7 "	16,8 "	- 7,9
92 "	40,2 "	27,5 "	- 12,7
105 "	47,9 "	39,2 "	- 8,7
120 "	53,4 "	51,6 "	- 1,8

1) Pictet, Nouvelles machines frigorifiques. Genève 1885. p. 11.

Es ist also die Spannkraft der Dämpfe abhängig vom Volumen; mit anderen Worten: die Dämpfe der untersuchten Gemische sind keineswegs gesättigte Dämpfe.<sup>1)</sup> Es folgt das auch noch daraus, dass beim Oeffnen des Ventils bei stark concentrirten Mischungen anfänglich vorwiegend Kohlensäure entwich, und eine kohlensäureärmere Mischung zurückblieb. Ich werde diesen Gegenstand noch genauer untersuchen.

Folgende Tabelle enthält die sich durch graphische Interpolation ergebenden specifischen Gewichte;  $p$  bedeutet den Gehalt an  $\text{CO}_2$  auf 100 Gewichtstheile der Mischung,  $n$  die Zahl der bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck gemessenen Volumina gasförmiger  $\text{CO}_2$  auf ein gleiches Volumen flüssiger  $\text{SO}_2$ .  $\alpha$  enthält den aus der Formel:

$$V(1 + n \cdot \alpha) = \frac{V \cdot s + n \cdot \sigma}{S}$$

sich ergebenden Coëfficienten  $\alpha$ ; wo  $V$  das anfängliche Volumen der schwefligen Säure,  $s$  ihr specifisches Gewicht,  $\sigma = 0,001965$  das specifische Gewicht der gasförmigen  $\text{CO}_2$  bei  $0^\circ$  und 760 mm,  $S$  das specifische Gewicht der Mischung bedeutet.

Temp. $0^\circ$ .				Temp. $30^\circ$ .			
$p$	$n$	Spec. Gew.	$\alpha$	$p$	$n$	Spec. Gew.	$\alpha$
0	0	1,439	—	0	0	1,360	—
10	81	1,404	0,00171	10	77	1,324	0,00183
20	186	1,363	0,00173	20	173	1,281	0,00189
30	314	1,314	0,00178	30	297	1,232	0,00194
40	488	1,262	0,00185				
50	732	1,212	0,00188				

Man sieht, dass  $\alpha$  ebensowenig wie bei den Gemischen von Alkohol und Kohlensäure eine Constante ist.

Was die Dampfspannungen der Gemische anlangt, so widmete ich denselben auf Veranlassung des Hrn. Prof. Moritz Schröter in München wegen ihrer praktischen Bedeutung für den Betrieb der Kältemaschinen eine beson-

1) Diese Ansicht wurde von Hrn. Prof. Linde bereits ausgesprochen in einer Discussion im polyt. Verein am 6. Febr. 1888 in München. Siehe darüber Allg. Hopfen- u. Brauerzeitung 1888, Nr. 22, p. 299.

dere Aufmerksamkeit. Wenn ich es dabei unternehme, die Resultate verschiedener Beobachter bezüglich der Spannkraft zu vergleichen, so kann es sich dabei nur um eine qualitative Vergleichung handeln, da ich schon im Vorhergehenden bemerkte, dass die Dämpfe der fraglichen Gemische keineswegs im Maximum der Spannkraft sich befinden, und sowohl von den anderen Beobachtern als auch von mir das Volumen unberücksichtigt gelassen wurde. Indessen ist doch eine derartige Vergleichung vollberechtigt, wenn man die Hauptfragen, um die es sich handeln wird, berücksichtigt, nämlich, ob die Spannkraft des Dampfes der schwefligen Säure nach Zusatz von Kohlensäure bei irgend einer Temperatur kleiner werden kann, als bei der reinen schwefligen Säure; ferner ob die Siedetemperatur der schwefligen Säure durch Zusatz von Kohlensäure erhöht werden kann.

Pictet<sup>1)</sup> und Corsepius<sup>2)</sup>, ferner laut Angabe von Grätz<sup>3)</sup>, Turrettini, Rossi, haben für die sogenannte Flüssigkeit Pictet Spannkraft gefunden, die bei Temperaturen von über 30° C. unter denen der schwefligen Säure liegen. Diesem Resultate steht zunächst dasjenige von Rilliet<sup>4)</sup> gegenüber.

Rilliet nahm zu seinen Versuchen ein Gefäss aus Schmiedeeisen von grosser Widerstandsfähigkeit, welches aus zwei zusammenschraubbaren Theilen *A* und *B* bestand (s. Fig. 2), die durch den Hahn *D* miteinander in Communication gesetzt werden konnten. *A* hatte einen Hahn, der es mit einem Manometer verbinden lassen konnte. *B* war ausserdem noch mit einem Hahn *Z* versehen. Vor dem Versuch wird *A* ab-

1) Pictet, Arch. de Genève. 13. p. 212. 1885; Beibl. 11. p. 629. 1887; Nouvelles machines frigorifiques. Genève 1885. Deutsche Uebersetzung der Brochüre von Conr. Schollmayer. Leipzig 1885.

2) Corsepius, Bericht über Versuche an einer Eismaschine System Pictet. Berlin 1887.

3) L. Grätz, Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. 17. Nr. 99. p. 1157. 1887. Mir sind übrigens die Arbeiten von Turrettini und Rossi nicht bekannt.

4) Rilliet, Documents relatifs aux expériences faites les 4 et 8 Juillet 1885 sur la nature du liquide composé d'acide sulfureux contenant en dissolution une certaine quantité d'acide carbonique et breveté par la Compagnie Industrielle des Procédés R. Pictet le 15 Février 1885.

geschraubt, evacuirt und gewogen; dann mit  $\text{CO}_2$  gefüllt und wieder gewogen; darauf wird *B* angesetzt und in ähnlicher Weise mit  $\text{SO}_2$  gefüllt. Der Hahn *C* dient dazu, das Verhältniss von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{CO}_2$  durch Entweichenlassen von  $\text{SO}_2$  ändern zu können. Schliesslich wird an *A* ein Manometer angesetzt. Bei einem Versuch

betrug das Gewicht der  $\text{CO}_2$  . . . . 217 g,  
 " " "  $\text{SO}_2$  . . . . 334 g.

Der entstehende Druck war:

bei	0	21	22,2	40°
	20,5	27	28	36 Atm.

Bei einem zweiten Versuch waren gemischt:

$\text{CO}_2$  167 g,                       $\text{SO}_2$  239 g.

Der Druck war bei 17,2° 26 Atm. Wurde das Mischungsverhältniss so gewählt, dass der Druck bei -20° ungefähr 1 Atm. betrug, so erhielt man bei einem Versuch:

0,4 Proc. $\text{CO}_2$		$\text{SO}_2$		0,4 Proc. $\text{CO}_2$		$\text{SO}_2$	
+99,4 " $\text{SO}_2$		n. Regnault		+99,6 " $\text{SO}_2$		n. Regnault	
bei -22,5°C.	0,97 Atm.	0,58 Atm.		bei + 8,2°C.	2,52 Atm.	2,13 Atm.	
-17	1,19 "	0,78 "		+15,5	3,21 "	2,83 "	
- 9	1,48 "	1,05 "		+20	3,68 "	3,24 "	
- 4,5	1,71 "	1,28 "		+36	6,0 "	5,46 "	
+ 2,4	2,10 "	1,71 "					

Ferner bei einem zweiten Versuch:

0,6 Proc. $\text{CO}_2$		$\text{SO}_2$	
+99,4 " $\text{SO}_2$		nach Regnault	
bei -22°C.	1,09 Atm.	0,59 Atm.	
0	2,0 "	1,53 "	
+30	5,08 "	4,52 "	

Nach Pictet's Angaben besteht die Flüssigkeit Pictet nahezu aus einem Molecül  $\text{SO}_2$  und einem Molecül  $\text{CO}_2$ ; es kommen also 64 Gewichtstheile  $\text{SO}_2$  auf 44 Gewichtstheile  $\text{CO}_2$ . Corsepius hebt in seiner Schrift<sup>1)</sup> hervor, dass das Verhältniss ungefähr 3 Theile  $\text{CO}_2$  auf 100 Theile der Mischung beträgt, also ungefähr ein Molecül  $\text{CO}_2$  auf zwei- unddreissig Molecüle  $\text{SO}_2$ ! Ich suchte die Zusammensetzung einer Probe Flüssigkeit Pictet, die von der Firma Rudloff-Grübs & Co. in Berlin bezogen wurde, in der Weise zu bestimmen, dass ich ein Eudiometerrohr mit derselben füllte

1) Corsepius, Bericht über Versuche an einer Eismaschine System R. Pictet. Berlin 1887.

und so viel absoluten Alkohol zusetzte, als gerade nöthig gewesen wäre, um ein gleiches Volumen schwefliger Säure zu absorbiren; unter der Voraussetzung, dass die Absorptionsfähigkeit des Alkohols dabei für Kohlensäure nicht geändert würde, war der Gehalt des Gemisches leicht zu ermitteln. Drei Versuche gaben beziehungsweise 2,6, 2,9, 3,2 Volumina  $\text{CO}_2$  auf 100 Volumina Mischung. Diese Zahlen stimmen nicht sonderlich, aber sie zeigen unzweifelhaft, dass das Mischungsverhältniss weit entfernt ist von einem Molecül  $\text{SO}_2$  auf ein Molecül  $\text{CO}_2$ .

Die Resultate, welche ich mit meinem Apparate erhielt, waren in Uebereinstimmung nicht mit denen Pictet's, sondern mit denen Rilliet's, nämlich:

Temp.	Druck in Atmosphären		
	Flüssigkeit	Pictet	$\text{SO}_2$
	Pictet	Blümcke	Regnault
0	1,8	1,7	1,5
10	2,2	2,5	2,3
20	3,4	3,3	3,2
30	4,5	4,6	4,5
35	5,0	5,5	5,3

Wegen der Tragweite der Resultate untersuchte ich die Spannkkräfte mit dem Cailletet'schen Apparate bis nahe  $100^\circ \text{C}$ .; basiren doch alle Schlüsse des Hrn. Pictet bezüglich seiner Kältemaschinen einzig und allein auf dem Verlauf dieser Curve.<sup>1)</sup> Allein auch bei diesen Versuchen fand kein Schneiden der Spannkraftcurve mit derjenigen der schwefligen Säure statt; vielmehr zeigt sich mit aller Bestimmtheit ein Anwachsen der Druckdifferenzen mit

1) Pictet, Broschüre p. 17. Siehe ferner L. Graetz, Allg. Brauer- und Hopfenzeitung Nr. 15. 1888. p. 199: „Es sei übrigens gewissen Missverständnissen gegenüber ausdrücklich bemerkt, dass die ganze Frage über die Vortzige der Pictet'schen Maschine vor anderen darauf beruht, ob die Flüssigkeit Pictet die Dampfspannungcurve besitzt, welche Pictet ermittelt hat, und welche von einer Reihe von Gelehrten controlirt worden ist. Alle Berechnungen aus weiteren Versuchen stützen sich auf diese Curve, die im übrigen, wie ich gezeigt habe, ein Analogon an der Curve der Ameisensäuremischungen hat. Auf dieser Grundlage beruhen sowohl die Schlüsse, welche ich selbst gezogen habe, als auch die Betrachtungen, welche v. Helmholtz angestellt hat. Auf dieser Grundlage ergaben sich mittelst der Versuche von Corsepius die oft erwähnten Resultate.“

der Temperatur. Die Temperaturen wurden durch Siedeflüssigkeiten erzeugt und, da diese nicht rein waren, ausserdem mit einem Quecksilberthermometer bestimmt. Die Resultate sind:

Temp.	Druck in Atmosphären			
	Flüssigkeit		SO <sub>2</sub>	
	Pictet	Blümcke	Regnault	Sajotschewsky
39,0	5,59	6,17	5,98	—
46,0	6,41	7,63	7,33	—
60,0	—	11,23	10,69	11,09
64,4	—	13,47	11,94	12,51
97,05	—	27,4	—	26,24

Es ist mir vollständig unbegreiflich, wie Hr. Pictet angesichts dieser Unterschiede behaupten kann, meine Resultate bestätigen die seinigen.<sup>1)</sup>

Leider konnte ich mit dem Cailletet'schen Apparate keine Versuche bei und unter Null anstellen, da die Rohrkittung undicht wurde, und ich keine neue Flüssigkeit Pictet mehr erhalten konnte. Ein grober Irrthum beim Calibriren des Manometers und beim Vergleichen des Thermometers kann nicht leicht vorliegen, denn ich erhielt für schweflige Säure, Ammoniak und Aether folgende Resultate:

Temp.	Druck in Atmosphären			Temp.	Druck in Atmosphären		
	SO <sub>2</sub>				SO <sub>2</sub>		
	Blümcke	Regn.	Sajotsch.		Blümcke	Regn.	
Hergestellt aus Kupfer und conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .				Ammoniak. <sup>2)</sup>			
Mit dem Cailletet'schen Apparat.				Hergestellt aus Ammoniakwasser.			
				Mit dem Cailletet'schen Apparat.			
-19,5	0,60	0,61	—	-18,5	1,91	1,95	
-11,5	0,95	0,94	—	0	4,22	4,19	
0	1,51	1,53	—	34,0	12,80	12,89	
35,0	5,45	5,28	—	63,5	28,04	27,92	
46,7	7,55	—	—	Aether.			
65,0	12,83	12,11	12,70	Mit meinem Apparat.			
77,5	17,12	—	17,13	70°	3,1	3,03	
98,2	26,96	—	26,86				

NB. Die Zahlen der übrigen Beobachter sind durch lineare Interpolation aus den betreffenden Tabellen von Landolt und Börnstein erhalten.

1) Pictet, Allg. Brauer- u. Hopfentz. 1888. Nr. 24. p. 330.

2) Für eine Probe Ammoniak, von Kunheim in Berlin bezogen, ergaben sich fast identische Zahlen.



Ich bemerke hier beiläufig, dass ich die specifischen Gewichte der Flüssigkeit Pictet nicht bestimmen konnte, weil der Schwimmer sich geklemmt hatte und so nicht functionirte. In der folgenden Tabelle gebe ich die Resultate der Untersuchungen mit einem Apparate und den von mir hergestellten Mischungen. Bei der schwefligen Säure und den ersten vier Mischungen habe ich die Resultate gegeben, wie sie direct durch den Versuch erhalten wurden; bei den übrigen Angaben wurde auf die Temperaturen der Tabelle interpolirt.

## Schweflige Säure.

Temperatur	- 10°	0°	10°	21,8°	28,2°	34,8°
Druck in Blümcke	1,01	1,52	2,31	3,49	4,22	5,29
Atm. nach Regnault	1,00	1,53	2,26	3,46	4,28	5,25

Erste Mischung 0,1 Proc.  $\text{CO}_2$  ungefähr.

Temperatur	0°	10°	31,5°	35,6°
Druck der Mischung	1,55	2,35	4,88	5,40
„ f. $\text{SO}_2$ nach Regn.	1,53	2,26	4,79	5,39

Zweite Mischung 0,16 Proc.  $\text{CO}_2$  ungefähr.

Temperatur	0°	14,8°	21,0°	32,2°
Druck der Mischung	1,58	2,85	3,54	4,98
„ f. $\text{SO}_2$ nach Regn.	1,53	2,70	3,36	4,85

Dritte Mischung 0,2 Proc.  $\text{CO}_2$  ungefähr.

Temperatur	0°	19,6°	32,4°	36,6°
Druck der Mischung	1,61	3,38	5,05	5,71
„ f. $\text{SO}_2$ nach Regn.	1,53	3,20	4,88	5,38

Vierte Mischung 1,7 Proc.  $\text{CO}_2$ .

Temperatur	0°	20°	25°	33°
Druck der Mischung	2,30	4,22	4,82	6,09
„ f. $\text{SO}_2$ nach Regn.	1,53	3,24	3,84	4,98

Nr.	Proc. CO <sub>2</sub> in 100 Thln. Mischung	Druck in Atmosphären bei							
		-17°	-15°	-10°	0°	10°	20°	30°	35°
1	0,	—	0,80	1,00	1,53	2,26	3,24	4,52	5,28
2	0,6	—	—	—	1,83	2,66	3,69	5,00	5,78
3	1,0	1,02	—	1,39	2,02	—	—	—	—
4	1,7	—	—	—	2,29	3,11	4,20	5,63	6,44
5	1,7	1,33	—	1,68	2,34	3,20	—	—	—
6	2,6	—	1,80	2,09	2,80	3,68	4,91	6,49	7,35
7	3,5	—	—	—	3,20	3,90	5,11	6,72	7,53
8	4,8	—	—	—	3,82	4,86	6,36	7,24	9,25
9	5,0	—	2,51	3,01	3,93	4,94	—	—	—
10	10,4	4,33	—	5,02	6,42	8,61	11,08	13,77	15,46
11	16,5	5,80	—	7,11	9,09	11,48	14,21	17,73	19,61
12	23,4	7,72	—	9,30	11,79	14,75	18,40	22,74	25,06
13	29,6	—	—	11,60	14,38	18,35	22,96	28,93	30,71

In der Fig. 1 sind die Resultate zum Theil graphisch dargestellt; ausserdem noch die Curve für Ammoniak und die Curve für (SO<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) nach Rilliet. Die Versuche mit Mischungen von geringer Concentration wurden wegen der nöthigen Verschiedenheit der Manometer in eine Reihe über und eine unter Null getrennt. Bei der ersten betrug die Länge des Manometerrohres 60 cm ungefähr; bei der zweiten befand sich das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber bei gewöhnlichem Druck eine Strecke über der Kittungsstelle des Rohres. Dies wurde erreicht, indem vor dem Zuschmelzen des Rohres mittelst einer Compressionspumpe das Quecksilber in die Höhe gedrückt wurde. Die Länge des Rohres betrug 46 cm ungefähr. Bei den übrigen Versuchen bestand das Manometerrohr aus zwei Röhren von verschiedenem Durchmesser, sodass die Länge eines Rohres vom Caliber des engsten Theiles 98 cm ungefähr betragen würde. Die beim Zuschmelzen entstehende Verengung wurde abgeschätzt.

Die Temperaturen unter Null wurden durch Mischungen von Steinsalzmehl mit Schnee oder zerkleinertem Eis hergestellt. Ich konnte dabei nur Temperaturen bis etwas unter -17° C. erreichen. Ich beobachtete dabei nie, wie bereits bemerkt, das Eintreten einer Emulsion, wie es Hr. Pictet angibt.

Ein weiterer bemerkenswerther Unterschied zwischen den Resultaten Pictet's und den meinen ist noch, dass ich für

keine Mischung Siedetemperaturen erhielt, die über der der schwefligen Säure liegen; während Hr. Pictet z. B. für  $\text{CO}_{16}\text{S}_7$  die Siedetemperatur  $-7,5^\circ \text{C.}$  angibt, würde dieselbe nach meinen Resultaten nahe bei  $-17^\circ \text{C.}$  die Spannung von vier Atmosphären haben.

Angesichts der überraschenden Unterschiede zwischen den Resultaten der Herren Pictet und Corsepius einerseits und denen des Hrn. Rilliet und den meinen andererseits dürfte es im höchsten Grade erwünscht sein, wenn die Versuche neuerdings von anderer Seite aufgenommen würden, obschon ich keinen Grund habe, an der Richtigkeit meiner Resultate zu zweifeln.

Phys. Laborat. der techn. Hochschule in München,  
im Februar 1888.

### III. *Anomale Dichten von geschmolzenem Wismuth; von C. Lüdeking.*

(Der Academy of Science zu St. Louis mitgetheilt.)

Bekanntlich zeigt die Ausdehnung des Wassers einen anomalen Verlauf. Man hat dies darauf zurückzuführen gesucht, dass in dem flüssigen Wasser bei niedrigen Temperaturen Eismolecüle von kleinerer Dichte enthalten sind, die bei einer gesteigerten Temperatur allmählich zerfallen. Man hat also die anomale Dichte damit in Zusammenhang gebracht, dass das Wasser im Erstarren sich ausdehnt.

Die letztere Eigenschaft zeigt auch das Wismuth. Ich habe nun untersucht, ob auch dieses im flüssigen Zustande ein Dichtemaximum besitzt. Die Bestimmungen geschahen nach der dilatometrischen Methode. Als Dilatometer dienten gewöhnliche Thermometerröhren, deren Capillarrohr 2 bis 3 Zoll vom Ende rechtwinklig umgebogen war. Auf das Rohr wurde eine Scala eingätzt und dasselbe sorgfältig calibrirt. Das ganze Thermometer wurde, nachdem es bis

auf  $300^{\circ}$  erhitzt worden, gewogen. Darauf wurde das Quecksilber herausdestillirt und das Glas wieder gewogen. Man erhielt so das Volumen des Apparates bei den Versuchstemperaturen und das Gewicht des Glases. Hierauf wurde das Thermometer von neuem mit Quecksilber gefüllt, in einem Verbrennungsofen einige Zeit erhitzt, bis alles Quecksilber herausdestillirt war, und dann die umgebogene Spitze, die aus dem Verbrennungsofen herausah, unter geschmolzenes Wismuth getaucht. Liess man nun allmählich abkühlen, so trat das Wismuth in das Thermometer ein; war es ganz angefüllt, so wurde das Ende mit einer Zange gefasst, aus dem Ofen herausgenommen und in ein grosses Quecksilberbad von  $300^{\circ}$  getaucht. Dieses liess man allmählich abkühlen und bestimmte die jeder an einem Quecksilberthermometer abgelesenen Temperatur entsprechenden Angaben des Wismuththermometers, woraus sich dann ohne weiteres die Volumina des Wismuths ableiten.

Gute Resultate konnten erst nach langer Uebung erzielt werden. Besonders wichtig ist es, die Abkühlung möglichst langsam vor sich gehen zu lassen. Sinkt die Temperatur schnell, so steigt das Wismuth unmittelbar, ehe die Kugel zerspringt, mit grosser Geschwindigkeit durch die ganze Länge des Capillarrohres. Der Grund hierfür ist folgender: Das Wismuth kühlt sich von den Wänden der Kugel aus ab, und wo diese am dünnsten ist, da scheiden sich zuerst Krystalle aus, die dann in das Innere derselben hineinwachsen. Der noch flüssige Theil steigt in der Capillarröhre in die Höhe, bis auch diese mit Krystallen angefüllt ist, worauf dann das Springen eintritt.

Lässt man aber die Temperatur langsam sinken, so kann man sich leicht überzeugen, dass die beobachtete Ausdehnung von einem anomalen Verhalten des geschmolzenen Wismuths herrührt. Erwärmt man nämlich ein wenig, so sieht man an Stelle der Ausdehnung eine Contraction treten, was nicht der Fall ist, wenn einmal eine Krystallbildung eingetreten ist. Man kann letztere selbst dann nicht aufhalten, wenn man die Temperatur schnell steigert. Die in beiden Fällen auftretenden Erscheinungen sind in

ihrem Charakter so verschieden, dass sie absolut nicht wechselt werden können.

Bei den Versuchen ergab sich stets eine maximale Dichte für das geschmolzene Wismuth.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate von zwei normal verlaufenden Versuchen.

	Nr. I	Nr. II
Gewicht des Dilatometer + Quecksilber . . .	11,570	14,742
Gewicht des Dilatometers . . . . .	7,722	9,160
Gewicht des Quecksilbers . . . . .	3,848	5,582
Volumen von 20 Scalentheilen . . . . .	0,00102 c. c.	0,00151 c. c.
Volumen der Kugel + Capillarröhre . . .	0,29887	0,43355 c. c.
Gewicht des Wismuths im Dilatometer . .	2,814	4,082
Specifisches Gewicht des Wismuths bei 300°	9,415	9,415
Temperatur der grössten Dichte . . . . .	nahe 268°	nahe 270°
Grösse des Steigens von der Maximaldichte bis zum Springen der Kugel . . . . .	$\frac{1}{2}$ Scalenth.	$\frac{1}{2}$ Scalenth.
Temperatur des Springens der Kugel . . .	260°	261°

Die Temperatur der grössten Dichte liegt also sehr nahe beim Schmelzpunkt, etwa bei 270°.

Die Grösse der Ausdehnung der Volumeneinheit von dieser Temperatur an bis zum Erstarren ist weit kleiner, als die analoge Grösse bei Wasser. Sie beträgt beim Wismuth nach Versuch I 0,000 085 8, nach Versuch II 0,000 087 0; bei Wasser ist sie 0,000 122.

Die mittlere Ausdehnung des flüssigen Wismuths innerhalb der Versuchsgrenzen ermittelte ich in der Weise, dass ich dasselbe Thermometer einmal mit Quecksilber, das andere mal mit Wismuth füllte. Dabei ergab sich, dass zwischen 270 und 303° die Ausdehnung des Wismuths nur  $\frac{4}{15}$  von der des Quecksilbers betrug. Setzt man, entsprechend den Landolt'schen Tabellen den mittleren Ausdehnungscoefficienten innerhalb derselben Temperaturen zu 0,000 165 95, so ergibt sich der mittlere Ausdehnungscoefficient des flüssigen Wismuths zu 0,000 044 25. Dieser Werth ist fast genau gleich dem cubischen Ausdehnungscoefficienten des festen Metalls zwischen 0 und 100° 0,000 041 1.

Die Ausdehnung im Moment des Erstarrens des flüssigen Wismuths beträgt 3 Proc., die des Wassers 9 Proc.; letztere ist also dreimal so gross als erstere.

Beruht nun die Erscheinung des Dichtemaximums bei Wismuth und Wasser auf der Ausdehnung beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand, so erklärt sich aus dem kleineren Werth hierfür bei Wismuth auch die geringere Contraction beim Erhitzen unmittelbar oberhalb der Schmelztemperatur.

Das angewandte Wismuth war das Präparat C. P. v. Merck.

Die bei dieser Methode der Füllung verbleibende Quecksilbermenge war verschwindend klein, sie betrug höchstens  $\frac{1}{100}$  Proc. des angewandten Wismuths und konnte daher auch die Resultate in keiner Weise beeinflussen.

Nach dem Schlusse der obigen Untersuchung habe ich von Versuchen des Hrn. Vicentini<sup>1)</sup> Kenntniss erhalten, dessen Resultate von den meinigen wesentlich abweichen.

Er findet den Ausdehnungscoefficienten des flüssigen Wismuths innerhalb der von mir angewandten Temperaturgrenzen zu 0,000112, also dreimal so gross als ich. Er findet ferner, dass flüssiges Wismuth seine maximale Dichte im Momente des Erstarrens hat, also kein Dichtemaximum zeigt.

Seine Dilatometer hatten die folgenden Dimensionen:  $W$  ist ihr Volumen in Cubikcentimetern,  $w$  dasjenige eines Scalentheiles.

	I	II
$W$	6,9788	4,196 5
$w$	0,00667	0,002 498.

Die Empfindlichkeit meiner Dilatometer ist also im Verhältniss zu Nr. I 6,1, zu Nr. II 3,5 mal grösser.

Es würde also die anomale Ausdehnung des Wismuths in Hrn. Vicentini's empfindlichsten Dilatometer nur  $\frac{1}{7}$  Scalentheil, (vorausgesetzt, dass meine Ergebnisse richtig sind) die des Wassers nur  $\frac{1}{5}$  Scalentheil betragen. Eine so kleine Grösse kann aber sehr wohl der Beobachtung entgehen. Die von ihm beobachteten sehr viel grösseren Ausdehnungscoefficienten dürften sich aus der Gegenwart von Luft im Dilatometer erklären, die bei der von Hrn. Vicentini angewandten Methode der Füllung sich kaum vermeiden lässt.

1) G. Vicentini, Atti R. Acc. Sc. di Torino. 22. p. 23. 14. Nov. 1886; Beibl. 11. p. 230. 1887.

#### IV. Ueber die Reibung von Flüssigkeiten<sup>1)</sup>; von L. Graetz.

1. Das reichhaltige experimentelle Material über die Reibung von Flüssigkeiten, welches seit Poiseuille von verschiedenen Autoren geschaffen wurde, hat die Erwartungen, die Graham<sup>2)</sup> von ihm hegte, nur sehr unvollkommen erfüllt. Graham vermuthete, da sich Hydrate in Lösungen durch scharfe Reibungsmaxima auszeichneten, dass die Reibung (Transpiration) von Flüssigkeiten in engem Zusammenhang mit der chemischen Constitution derselben stehe. Aus diesem Grunde wurden von ihm sowohl, wie von Rellstab<sup>3)</sup>, Guerout<sup>4)</sup>, Pribram und Handl<sup>5)</sup> eine grosse Anzahl organischer Flüssigkeiten, von anderen eine grosse Zahl von Salzlösungen auf ihre Reibung untersucht. Bei den letzteren ist die Verwerthung in Bezug auf die Frage nach dem Zusammenhang mit der chemischen Constitution fast gleich Null. In diesem Aufsatz sehe ich auch von ihnen völlig ab, da bei ihnen die hier in Frage kommenden Verhältnisse viel complicirter sind, als bei homogenen Flüssigkeiten. Aber auch bei diesen haben sich noch keine durchgängigen, klaren Gesetzmässigkeiten gezeigt. Dabei verstecken sich solche Gesetzmässigkeiten nicht etwa, wie es bei den Gasen zum Theil der Fall ist, in der Geringfügigkeit der Unterschiede. Im Gegentheil, die Unterschiede in den Reibungscoëfficienten der einzelnen Flüssigkeiten sind zum Theil sehr beträchtlich. Und doch geben die allgemeinen Sätze, die namentlich Pribram und Handl aus ihren Versuchen ziehen, nur ungefähre, annähernde Beziehungen zwischen Constitution und

1) Ueber die Resultate dieser Arbeit wurde auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden referirt.

2) Graham, Lieb. Ann. **123**, p. 90. 1862.

3) Rellstab, Ueber Transpiration homologer Flüssigkeiten. Inauguraldiss. Bonn, 1868.

4) Guerout, Compt. rend. **81**, p. 1027. 1875.

5) Pribram u. Handl, Wien. Ber. **78**, p. 113. 1878; **80**, p. 1. 1879; **84**, p. 11. 1881.

Zähigkeit, denen aber zum Theil ganz eclatante Ausnahmen widersprechen. Selbst der allgemeine Satz: „Bei den meisten homologen Verbindungen wüchse die Zähigkeit nahezu proportional mit dem Moleculargewicht“<sup>1)</sup>, erfährt eine merkwürdige Ausnahme bei den Butylalkoholen. Alle Beobachtungen zeigen übereinstimmend, dass ein Zusammenhang zwischen der Constitution und der Zähigkeit wohl vorhanden ist, dass dieser aber nur sehr unbestimmt hervortritt.

Eine wesentliche Ursache dafür liegt in dem Einfluss der Temperatur auf die Zähigkeit, der bekanntlich ein sehr grosser ist. Da die Zähigkeiten sehr stark mit wachsender Temperatur abnehmen und bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden stark, so kommt es eben wesentlich darauf an, bei welchen Temperaturen man die Flüssigkeiten mit einander vergleicht. Dieser Frage nun lässt sich durch einige einfache Betrachtungen etwas näher kommen, welche wesentlich auf dem Princip der Continuität der Aggregatzustände fussen.

2. Die innere Reibung der Flüssigkeiten beruht, wie ich früher zu zeigen versucht habe<sup>2)</sup>, auf einem wesentlich anderen Process, als die von Gasen. Es ist nicht die Uebertragung der Bewegungsmomente durch Molecularstösse, welche hier die Reibung hauptsächlich hervorbringt, sondern wesentlich der Zug der Molecularkräfte. Man wird in erster Linie daher bei Flüssigkeiten von den Molecularstössen, die ja auch mitwirken, absehen dürfen und nur zu untersuchen brauchen, wie sich die Reibung infolge des Zuges der Molecüle mit der Temperatur ändert, d. h. man kann zuerst nur denjenigen Theil der Reibung untersuchen, der übrig bleibt, wenn man von der auch im gasförmigen Zustand der Substanz noch existirenden Reibung absieht. Wenn die Flüssigkeit durch genügende Temperaturerniedrigung vollkommen starr wird, so wird die Reibung unendlich gross. Die Temperatur, bei der das geschieht, wird jedoch im allgemeinen nicht die Schmelztemperatur sein, sondern tiefer liegen, da ja feste Körper ebenfalls noch innere Reibung besitzen, solange sie noch gewissermassen plastisch sind. Die Reibung einer Sub-

1) Pribram u. Handl, l. c. III. p. 71.

2) Graetz, Wied. Ann. 25. p. 340. 1885.



stanz erreicht erst dann ihren grössten Werth, die Fluidität wird erst dann Null, wenn eine Spannung, die in dem Körper erzeugt ist, sich nicht mehr durch spontane Verschiebungen der Molecüle ausgleicht. Beim Uebergang von dem festen durch den flüssigen zum gasförmigen Zustand muss also die Reibung von  $\infty$  an abnehmen, bis zum Werthe 0, wenn man von der anders gearteten Gasreibung absieht. Diesen Werth 0 kann dann die Reibung erst erlangen bei der kritischen Temperatur, dem absoluten Siedepunkt Mendelejeff's, oberhalb welcher eine Flüssigkeit unter keinen äusseren Umständen mehr bestehen kann. Mit dieser allgemeinen Betrachtung lässt sich eine andere verbinden, welche von Maxwell<sup>1)</sup> nach dem Vorgang von Poisson<sup>2)</sup> angestellt ist, und welche allgemein für die Reibung in jedem Aggregatzustand gilt. Der Reibungscoefficient  $\mu$  einer jeden Substanz lässt sich auffassen als das Product zweier anderer, die Substanz charakterisirenden Grössen, von denen die eine  $E$  der Modul der Rigidität, die andere eine Zeit  $T$  ist, die Maxwell die Relaxationszeit nennt. Es ist also:

$$\mu = ET,$$

und diese Darstellung ist unabhängig von jeder speciellen Hypothese über den Vorgang der Reibung. Die Relaxationszeit ist dabei diejenige Zeit, in welcher eine Spannung in dem Körper von ihrem ursprünglichen Werthe nach einer Deformation herabsinkt auf  $1/e$  ihres Werthes.<sup>3)</sup> Statt der Relaxationszeit führe ich ihren reciproken Werth, die Relaxationszahl  $n$ , ein, welche also angibt, wie oft in einer Secunde eine immer wieder erneute Spannung auf  $1/e$  ihres Werthes herabsinkt.

Die Relaxationszeit ist für feste Körper sehr gross, für absolut starre nach ihrer Definition unendlich gross, für dehnbare, feste Körper mit elastischer Nachwirkung kann sie nach Maxwell Stunden oder Tage betragen. Wenn der Körper durch Erhöhung der Temperatur in den flüssigen,

1) Maxwell, Phil. Mag. (4) 35. p. 129. 1868.

2) Poisson, Journ. de l'école polytechn. 13. p. 139. 1831.

3) Kundt, Wied. Ann. 13. p. 130. 1881.

endlich in den gasförmigen Zustand übergeht, so wird  $T'$  immer kleiner. Für atmosphärische Luft z. B. hat Maxwell berechnet  $T' = 1/5\,099\,100\,000$  sec. Es nimmt also  $n$  mit steigender Temperatur zu. Rechnen wir demnach die Temperaturen von derjenigen aus, in welcher die Reibung unendlich gross geworden ist, und nennen diese Temperaturen  $\vartheta$ , so ist:

$$n = f(\vartheta)$$

eine homogene Function, die mit steigendem Argument selbst wächst. Man kann also setzen:

$$\begin{aligned} n &= n_1 \vartheta + n_2 \vartheta^2 + n_3 \vartheta^3 + \dots \\ n &= n_1 \vartheta (1 + \alpha_1 \vartheta + \alpha_2 \vartheta^2 + \dots) \end{aligned}$$

Die zweite Grösse  $E$  ist auch für den flüssigen Zustand gar nicht bekannt, sondern nur für feste und gasförmige Körper. Von dieser Grösse kann man jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass sie mit steigender Temperatur beim Uebergang von dem festen durch den flüssigen zum gasförmigen Zustand abnehmen muss. Denn erstens nehmen die Elasticitätsmodule verschiedener Art bei festen Körpern mit wachsender Temperatur ab, zweitens ist der Werth der Grösse  $E$  bei einem Körper im gasförmigen Zustand gleich dem Druck  $p$ , und dieser ist selbst bei der kritischen Temperatur von der Grössenordnung ein paar hundert Atmosphären, während für diejenigen festen Körper, für welche der Elasticitätsmodul bestimmt ist, er im allgemeinen von der Grössenordnung von hunderttausend bis Millionen Atmosphären ist. Auf Grund dieser Wahrscheinlichkeiten stelle ich es als eine Hypothese hin, deren Berechtigung aus ihren Folgerungen zu prüfen ist, dass der Modul  $E$  mit steigender Temperatur abnimmt. Bei der kritischen Temperatur wird er jedenfalls gleich dem kritischen Druck  $P$ . Unter dieser Annahme kann man für alle unterhalb der kritischen Temperatur liegenden Temperaturen setzen:

$$E = P + b_1 (\vartheta_0 - \vartheta) + b_2 (\vartheta_0 - \vartheta)^2 + b_3 (\vartheta_0 - \vartheta)^3 + \dots,$$

wobei  $\vartheta_0$  die kritische,  $\vartheta$  eine beliebige Temperatur ist, beide gerechnet von dem oben eingeführten Ausgangspunkt an.

So ergibt sich für den Reibungscoefficienten:

$$\mu = \frac{P + b(\vartheta_0 - \vartheta)[1 + \beta_1(\vartheta_0 - \vartheta) + \beta_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 + \dots]}{n_1 \vartheta [1 + \alpha_1 \vartheta + \alpha_2 \vartheta^2 + \dots]}$$

Diese Formel ist nun zur praktischen Benutzbarkeit einzurichten. Dabei soll zunächst eine Beschränkung auf denjenigen Fall angenommen werden, der bisher allein experimentell untersucht ist, nämlich, dass die betrachteten Temperaturen erheblich unterhalb der kritischen Temperatur der Flüssigkeit liegen. Alle vorliegenden Untersuchungen, mit Ausnahme derjenigen von Warburg und Babo<sup>1)</sup> über Kohlensäure, erfüllen diese Bedingung. Je weiter aber die Temperatur von der kritischen entfernt ist, um so grösser wird nach der obigen Annahme die Rigidität, um so unbedeutender wird  $P$  gegen die weiteren Glieder in  $E$ . Für diesen Fall lässt sich also setzen:

$$\mu = \frac{b(\vartheta_0 - \vartheta)[1 + \beta_1(\vartheta_0 - \vartheta) + \beta_2(\vartheta_0 - \vartheta)^2 + \dots]}{n_1 \vartheta [1 + \alpha_1 \vartheta + \alpha_2 \vartheta^2 + \dots]}$$

oder umgeformt:

$$\mu = A \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta} [1 + x_1 \vartheta + x_2 \vartheta^2 + \dots],$$

worin  $A, x_1, x_2 \dots$  Constanten sind.

Ueber die relativen Werthe dieser Constanten lässt sich von vornherein nichts aussagen. Falls aber entweder die Relaxationszeit sehr viel rascher mit steigender Temperatur abnimmt, als die Rigidität, oder beide ziemlich gleichförmig mit steigender Temperatur abnehmen, dann sind  $x_1, x_2 \dots$  kleine Grössen, und als erste Annäherung erhält man dann für die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur:

$$\mu = A \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta}.$$

Wie weit diese vereinfachte Formel gilt, lässt sich nur durch den Vergleich mit Beobachtungen feststellen. In jedem Falle darf man sie nicht für Temperaturen anwenden, die dem kritischen Punkte nahe liegen. Da der Ausgangspunkt der Zählung der  $\vartheta$  unbekannt ist, so setze ich in gewöhnlichen Celsiustemperaturen diesen Ausgangspunkt gleich  $t_1$ , die kritische Temperatur gleich  $t_0$ , eine variable Temperatur gleich  $t$ , dann ist:

1) Warburg u. Babo, Wied. Ann. 17. p. 390. 1882.

$$\mu = A \frac{t_0 - t}{t - t_1}.$$

Hierin sind  $A$  und  $t_1$  unbekannte Constanten für jede Flüssigkeit. Vorausgesetzt, dass die kritische Temperatur einer Flüssigkeit bekannt ist, und diese ganze Betrachtung, wie es sich zeigen wird, anwendbar ist, muss sich also die Reibung der Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darstellen lassen durch zwei Constanten, während sich bisher zumeist mindestens drei Constanten als nothwendig erwiesen. Ausserdem hat die Constante  $t_1$  hierbei eine bestimmte physikalische Bedeutung. Es muss  $t_1$  so gross sein, dass es unterhalb des Gefrierpunktes der betreffenden Flüssigkeit liegt. Ist die kritische Temperatur unbekannt, so könnte man sie mittelst dieser Formel aus Reibungsbeobachtungen berechnen. In manchen Fällen liefert diese Berechnung auch thatsächlich gute Werthe. Allgemein kann sie es deshalb nicht, weil diese Berechnung darauf hinauskommt, ein kleines Stück einer Curve sehr weit über das Beobachtungsintervall hinaus zu verlängern.

Die Formel:

$$\mu = A \frac{t_0 - t}{t - t_1}$$

gestattet noch eine weitere Interpretation. Die Frage, für welche Temperaturen Beobachtungen an verschiedenen Flüssigkeiten vergleichbar seien, ist in Bezug auf Reibungsbeobachtungen schon von Graham, dann von Rellstab, Pribram und Handl, ins Auge gefasst worden, wie sie ja auch bei anderen Flüssigkeitsconstanten auftritt. Bei diesen können es in einigen Fällen die Temperaturen gleicher Dampfspannung sein (Kopp und Landolt), in anderen die Temperaturen, die gleiche Bruchtheile der kritischen sind (Van der Waals-Ostwald). Bei der Zähigkeit der Flüssigkeiten wurden schon Pribram und Handl<sup>1)</sup> durch ihre Versuche darauf geführt, sich die Frage zu stellen, ob nicht als correspondirende Temperaturen solche angesehen werden müssen, welche relativ gleiche Abstände von dem Siedepunkt und Schmelzpunkt der Substanzen hatten, für welche also, wenn

1) Pribram u. Handl, l. c. p. 125.

$s_1, s_2$  die Siedepunkte,  $e_1, e_2$  die Erstarrungspunkte zweier Flüssigkeiten sind:

$$\frac{s_1 - t_1}{t_1 - e_1} = \frac{s_2 - t_2}{t_2 - e_2}$$

wäre. Da der Siedepunkt und Schmelzpunkt keine absoluten Punkte sind, sondern von den äusseren Verhältnissen abhängen, so ist diese Beziehung nicht rationell, wurde auch von den Verfassern nicht weiter verfolgt. Setzt man aber statt des normalen Siedepunktes den absoluten, d. h. die kritische Temperatur, und für die gewöhnliche Erstarrungstemperatur die absolute, die oben eingeführt ist, so führt diese Beziehung direct auf unsere Formel.

3. Die obige Formel habe ich auf alle Flüssigkeiten angewendet, für welche Reibungsbeobachtungen vorliegen, und für welche zugleich die kritische Temperatur bekannt oder zu berechnen ist. Solche Flüssigkeiten sind im ganzen 61 vorhanden, und von diesen werden 54 durch die ermittelte Formel sehr gut dargestellt, für sieben reicht die Formel nicht aus. Diese sieben Flüssigkeiten sind sechs Alkohole (alle untersuchten) und Aethyläther. Bei diesen schliessen sich einerseits die berechneten Werthe den beobachteten nicht gut an, andererseits ergibt sich ein Werth von  $t_1$ , der noch in den flüssigen Bereich fällt. Es ist möglich, dass für diese Flüssigkeiten die  $\alpha$  nicht verschwinden. Andererseits aber sind gerade für diese Flüssigkeiten die Reibungsbeobachtungen mit grossen Fehlern behaftet, welche wesentlich auch den Gang der Reibung mit der Temperatur betreffen, und die herrühren von nicht zu beseitigenden Resten von Wasser. So finden Graham einerseits und Pribram und Handl andererseits für einen mit möglichster Sorgfalt über Natrium rectificirten Alkohol:

	10	30	50°
Graham . . . . .	83,33	55,66	39,46
Pribram und Handl	92	60	41.

Noch viel bedeutender sind die Abweichungen bei höheren Alkoholen. Zum Beispiel finden für Isopropylalkohol:

	10	30	50°
Pribram und Handl	184	103	60
Reilstab. . . . .	111,8	76,8	50,6.

Mit Ausnahme dieser sieben Substanzen ist für alle Flüssigkeiten die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eine sehr gute. Wo mehrere Bestimmungen vorhanden sind, liegen die berechneten Werthe stets zwischen den Einzelbeobachtungen.

Von den benutzten kritischen Temperaturen sind einige lange bekannt und in Landolt und Börnstein's Tabellen enthalten. Ausserdem liegt eine Reihe von Bestimmungen derselben von Pawlewski<sup>1)</sup> und von Nadejdine<sup>2)</sup> vor. Pawlewski hat zugleich auf Grund seiner Versuche das Gesetz ausgesprochen, dass für homologe Flüssigkeiten die kritische Temperatur einen constanten Abstand von der normalen Siedetemperatur habe. Wenn auch dieses Gesetz, wie Ostwald<sup>3)</sup> zeigt, nicht streng richtig ist, so liefert es doch bis auf einige Grade angenäherte Werthe von  $t_0$ , und ich habe es deswegen, um das Material zu vervollständigen, benutzt, um für Flüssigkeiten einer homologen Reihe, für welche einige  $t_0$  bekannt sind, die übrigen zu berechnen. Geringe Unterschiede in  $t_0$  beeinflussen nämlich die Uebereinstimmung obiger Formel mit der Erfahrung nicht. Die direct beobachteten Werthe von  $t_0$  sind im Folgenden durch ein  $\alpha$ , die daraus berechneten durch ein  $\beta$  gekennzeichnet.

4. Die Flüssigkeiten, für welche die Berechnung möglich ist, sind im Folgenden nach Gruppen geordnet. Die Beobachtungen der Durchflusszeit sind von den meisten Beobachtern benutzt worden zur Berechnung der specifischen Zähigkeit, d. i. der Zähigkeit einer Flüssigkeit bei irgend einer Temperatur bezogen auf die des Wassers bei  $0^\circ$ , letztere gleich 100 gesetzt.

#### I. Fettsäuren.

Von den homologen Fettsäuren liegen Reibungsbeobachtungen vor für die ersten sechs Glieder. Von kritischen Temperaturen sind direct nur diejenigen für die Essigsäure zu  $t_0=321,5$  und Propionsäure zu  $t_0=339,9$  bestimmt.

1) Pawlewski, Beibl. 6. p. 670. 1883; Chem. Ber. 16. p. 3. 1883.

2) Nadejdine, Beibl. 7. p. 678. 1883.

3) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 1. p. 300. 1885.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit der Darstellung gebe ich die Zahlen für die Gährungsbuttersäure, die von Rellstab einerseits und Pribram und Handl andererseits untersucht worden ist, ferner die für das erste und letzte Glied der Reihe:

## Gährungsbuttersäure.

	$t_0 = 363 (\beta)$		$A = 17,333$		$t_1 = -44,19.$				
$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Rellstab	110,2	101,3	92,4	83,5	77,4	71,5	66,2	61,7	57,6
Pribr. u. Handl	114	103	94,5	86	79	72	66,5	61,6	57,0
berechnet	112,9	101,9	92,6	84,7	77,8	71,8	66,5	61,8	57,6

## Ameisensäure.

	$t_0 = 301,4 (\beta)$		$A = 19,881$		$t_1 = -36,725.$				
$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Rellstab	122,5	109,7	99,2	89,7	81,7	74,9	68,2	62,0	57,0
berechnet	124	110,1	98,6	89,1	80,9	73,9	67,7	62,4	57,6

## Capronsäure (gew. Iso).

	$t_0 = 401 (\beta)$		$A = 21,939$		$t_1 = -27,94.$				
$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Rellstab	222,2	200,4	179,1	158,0	139,7	127,9	117,1	107,2	97,8
berechnet	226,0	197,4	175,3	155,8	140,4	127,7	116,6	107,1	98,7

Für die übrigen Säuren ist die Uebereinstimmung eine ebenso gute. Die Abweichungen liegen, wie an den Zahlen für die Buttersäure zu erkennen ist, durchweg im Bereiche der Beobachtungsfehler. In der folgenden Tabelle sind die benutzten Werthe von  $t_0$  mit den berechneten von  $A$  und  $t_1$  und den Namen der Beobachter (R. = Rellstab, P. u. H. = Pribram und Handl) zusammengestellt.

	Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.	Isobutters.	Isovalrians.	Isocaprons.
$t_0$	301,4 ( $\beta$ )	321,5 ( $\alpha$ )	339,9 ( $\alpha$ )	363 ( $\beta$ )	352 ( $\beta$ )	377 ( $\beta$ )	401 ( $\beta$ )
$A$	19,881	18,416	18,078	17,333	16,015	19,168	21,939
$t_1$	-36,72	-58,19	-66,46	-44,19	-49,43	-35,51	-27,94
Beobachter	R.	P. u. H.	P. u. H.	R. P. u. H.	P. u. H.	R.	R.

## II. Ester.

Für die grosse Anzahl von Estern, für welche die Berechnung möglich ist, ist die Uebereinstimmung stets vorzüglich. Als Beispiel gebe ich die Zahlen für Normalpropylformiat und Isobutylacetat, das erste mit den direct beobachteten, das zweite mit den von Pribram und Handl daraus interpolirten Zahlen.

## Normalpropylformiat.

	$t_0 = 267,4 (\alpha)$		$A = 15,22$		$t_1 = -107,6$				
$t =$	11,1	17,0	24,4	31,2	35,2	40,0	44,3	49,3	56,4
P. u. H.	33	30	28	26	25	23	22	21,5	20
berechn.	32,9	30,6	28,0	25,9	24,8	23,4	22,3	21,2	19,6

## Isobutylacetat.

	$t_0 = 295,8 (\alpha)$		$A = 13,81$		$t_1 = -76,19$				
$t =$	10	15	20	25	30	35	40	45	50
P. u. H.	45,5	42,0	39,0	36,5	34,1	32,0	30,0	28,1	26,3
berechn.	45,8	42,2	39,1	36,4	34,0	31,8	29,8	27,9	26,2

Die Uebereinstimmung kann kaum besser sein. Die folgenden Tabellen enthalten die Zusammenstellung für alle untersuchten Ester. Es ist dabei zu bemerken, dass die Zahlen  $A$  und  $t_1$  nicht unbeträchtlich verändert werden können, ohne die Uebereinstimmung aufzuheben, was natürlich an den Genauigkeitsgrenzen der Beobachtungszahlen liegt.

## 1. Methylester.

	Acetat	Propionat	Normalbutyrat	Isobutyrat	Isovalerat
$t_0$	239,8( $\alpha$ )	262,7 ( $\alpha$ )	282 ( $\beta$ )	273,6( $\alpha$ )	296 ( $\beta$ )
$A$	13,896	13,62	13,44	16,37	18,15
$t_1$	-108,5	-96,5	-90,96	-113,6	-117,2
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	R.	P. u. H.	R.

## 2. Aethylester.

	Formiat	Acetat	Propionat	Normalbutyrat	Isobutyrat	Isovaler.
$t_0$	238,6( $\alpha$ )	256,5( $\alpha$ )	280,6 ( $\alpha$ )	304,3 ( $\alpha$ )	290,4 ( $\alpha$ )	316 ( $\beta$ )
$A$	13,94	13,05	13,75	13,18	14,40	12,35
$t_1$	-114,8	-102,4	-89,59	-80,38	-86,52	-65,31
Beobachter	R. P. u. H.	R. P. u. H.	P. u. H.	R. P. u. H.	R. P. u. H.	R. P. u. H.

## 3. Normalpropylester.

	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Isobutyrat
$t_0$	267,4( $\alpha$ )	282,4 ( $\alpha$ )	304,8 ( $\alpha$ )	326,6 ( $\alpha$ )	316 ( $\alpha$ )
$A$	15,22	14,57	15,18	12,24	14,98
$t_1$	-107,6	-98,09	-81,74	-57,17	-76,97
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.

## 4. Isopropylester.

	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Isobutyrat
$t_0$	252,2( $\beta$ )	272 ( $\beta$ )	292,8 ( $\beta$ )	314 ( $\beta$ )	305 ( $\beta$ )
$A$	15,24	14,67	15,35	14,93	13,81
$t_1$	-105,45	-92,14	-93,39	-76,13	-75,79
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.



## 5. Normalbutylester.

	Formiat	Acetat
$t_0$	288 ( $\beta$ )	305,9 ( $\alpha$ )
$A$	15,32	13,49
$t_1$	-82,57	-67,04
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.

## 6. Isobutylester.

	Formiat	Acetat	Propionat
$t_0$	278,6 ( $\beta$ )	295,8 ( $\alpha$ )	318,7 ( $\alpha$ )
$A$	14,64	13,81	14,29
$t_1$	-79,44	-76,19	-69,56
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.

## III. Haloidverbindungen der Fettreihe.

Die vollständige Berechnung gebe ich für Chlorkohlenstoff und Chloroform.

## Chlorkohlenstoff.

$t_0 = 277,9$ ( $\alpha$ )	$A = 19,45$	$t_1 = -70,09$ .							
$t = 10$	15	20	25	30	35	40	45	50	55
Pribr. u. H.	65	60	56	52	48	45	42	39	37
berechn.	65,0	60,1	55,7	51,7	48,2	45,0	42,0	39,3	36,9

## Chloroform.

$t_0 = 260$ ( $\alpha$ )	$A = 20,65$	$t_1 = -132,85$ .							
$t = 10$	15	20	25	30	35	40	45	50	55
Pribr. u. H.	36	34	32	30,5	29	27,5	26	25	24
berechn.	36,1	34,2	32,4	30,7	29,2	27,7	26,3	25,0	23,7

In der folgenden Tabelle sind alle Haloidverbindungen zusammengestellt, für welche die Berechnung möglich ist. Für Jodverbindungen liegt keine einzige Angabe der kritischen Temperatur vor.

Substanz	$t_0$	$A$	$t_1$	Beobachter
Chlornormalpropyl . . .	218 ( $\beta$ )	18,038	-164,5	P. u. H.
" isopropyl . . .	208 ( $\beta$ )	22,494	-192,42	"
" butyl . . .	238 ( $\beta$ )	16,548	-113,75	"
" amyl . . .	272 ( $\beta$ )	15,354	-104,95	"
Bromäthyl . . .	236,0 ( $\alpha$ )	16,45	-143,8	"
" normalpropyl . . .	269 ( $\beta$ )	20,99	-163,65	"
" isopropyl . . .	259 ( $\beta$ )	23,273	-171,65	"
" butyl . . .	287 ( $\beta$ )	16,37	-102,14	"
" amyl . . .	315 ( $\beta$ )	14,147	-45,84	"
Aethylenchlorid . . .	283 ( $\alpha$ )	18,35	-84,895	"
Aethylenchlorid . . .	254,5 ( $\alpha$ )	24,17	-147,7	"
Chloroform . . .	260 ( $\alpha$ )	20,65	-132,85	"
Chlorkohlenstoff . . .	277,9 ( $\alpha$ )	19,45	-70,09	"
Allylchlorid . . .	240,7 ( $\alpha$ )	26,56	-268,5	"

3\*

Die  $t_0$  für die Chloralkyle sind aus dem bekannten Werthe für Chloräthyl berechnet, für welches natürlich keine Reibungsbeobachtungen vorliegen.

#### IV. Aldehyde. Ketone.

Von den Aldehyden ist nur eine ungefähre Bestimmung für die kritische Temperatur vorhanden, nämlich für Acetaldehyd von van der Waals<sup>1)</sup>, welcher  $t_0 = 181-182$  fand. Es ist daher rein hypothetisch, die Pawlewski'sche Regel auch für andere Aldehyde anzuwenden. Für Aceton liegen zwei Bestimmungen für  $t_0$  von Sajotschewsky vor.

##### Aceton.

	$t_0 = 235,2$		$A = 17,915$		$t_1 = -155,45$			
$t = 10$	15	20	25	30	35	40	45	50
P. u. H.	24	23	22	21	20	19	18	17
berechn.	24,38	23,15	21,97	20,87	19,82	18,83	17,89	16,15

Die einzelnen Flüssigkeiten dieser Gruppe sind in folgender Tabelle enthalten.

	Acetaldehyd	Propylald.	Norm. Butylald.	Isobutylald.	Aceton
$t_0$	182 ( $\alpha$ )	211 ( $\beta$ )	241 ( $\beta$ )	222 ( $\beta$ )	235,2 ( $\alpha$ )
$A$	23,715	18,09	12,61	16,79	17,915
$t_1$	-244,5	-127,2	-54,75	-87,52	-155,45
Beobachter	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.	P. u. H.

#### V. Aromatische Stoffe.

Für Benzol und Toluol sind die Berechnungen durchführbar und ergeben:

	$t_0$	$A$	$t_1$	Beobachter
Benzol	280,6 ( $\alpha$ )	13,71	-78,35	P. u. H.
Toluol	320,8 ( $\alpha$ )	12,11	-89,02	"

Die Anwendbarkeit zeigt folgende Berechnung für Toluol.

$t = 5$	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
P. u. H.	41,4	38,2	35,4	33,1	31,1	29,3	27,6	26,2	25,0	23,8	22,6
berechn.	41,2	38,0	35,6	33,4	31,4	29,6	27,9	26,4	24,9	23,6	22,4

#### VI. Wasser.

Von Wasser existiren die meisten Reibungsbeobachtungen, dagegen ist der Werth der kritischen Temperatur nicht genau bekannt. Van der Waals<sup>2)</sup> nimmt  $t_0 = 390^0$  an, und

1) Van der Waals, Continuität. Deutsch von Roth. p. 168. 1881.

2) Van der Waals, l. c. p. 134. 1881.

ich benutze diesen Werth. Der Anschluss an die Beobachtungen wird noch vollkommener, wenn  $t_0$  noch etwas tiefer liegen sollte.

		$t = 390^\circ$			$A = 7,338$			$t_1 = -28,619.$					
		0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°		
Poiseuille		100	85,2	73,5	64,3	56,7	—	45,2	37,0	30,8	—		
Graham I		100	84,40	73,57	63,45	55,95	49,28	44,70	36,84	31,07	27,14		
" II		100	84,83	72,93	63,66	56,04	50,52	45,01	36,95	31,00	26,89		
Reistab		100	85,3	73,5	63,0	55,5	48,7	45,0	37,2	31,2	—		
Sprung		100	84,93	72,18	63,86	56,23	50,47	45,14	37,08	31,245	26,76		
Slotte		100	—	—	—	56,43	—	45,25	36,93	—	—		
Wagner		100	—	—	63,9	56,2	50,3	44,6	36,7	31,7	—		
berechnet		100	84,1	72,21	63,1	55,84	49,96	45,07	37,43	31,7	27,3		

Die Uebereinstimmung ist gut und könnte noch besser werden, wenn man die absoluten Werthe berechnen würde, bei denen auch die Zahlen für  $0^\circ$  variiren. Ich habe noch mit dem so bestimmten Werthe von  $t_1$  die jüngst von O. E. Meyer<sup>1)</sup> publicirten Zahlen über Wasser berechnet, wobei sich ebenfalls eine genügende Uebereinstimmung ergab, nämlich:

		$t =$	8,7	10,1	12,5	15,5	17,8
O.E.Meyer		0,0141	0,0129	0,0127	0,0117	0,0110	
berechnet		0,0142	0,0135	0,0126	0,0117	0,0110	
		$t =$	17,9	21,6	23,9	28,5	33,7
O.E.Meyer		0,0111	0,0102	0,0097	0,0089	0,0081	
berechnet		0,0110	0,0101	0,0096	0,0087	0,0079	

# 5. Nachdem also die Gültigkeit der Formel:

$$\mu = A \frac{t_0 - t}{t - t_1}$$

für eine grosse Reihe verschiedenartiger Substanzen nachgewiesen ist, wäre die nächste Aufgabe eine Vergleichung der Constanten für die verschiedenen Stoffe. Dabei sieht man zunächst, wie wesentlich verschieden die vergleichbaren Zähigkeiten ausfallen, jenachdem man sie bei übereinstimmenden oder bei gleichen Temperaturen vergleicht. So haben die Capronsäure einerseits und Chloroform andererseits sehr stark verschiedene Werthe von  $\mu$  bei  $10^\circ$ , nämlich Capronsäure 222,2 und Chloroform 36. Die Werthe von  $A$  sind aber sehr wenig verschieden, nämlich für Capronsäure 21,939, für Chloro-

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 32. p. 653. 1887.

form 20,65. Ueberhaupt bewegen sich die Werthe von  $A$  bei allen untersuchten organischen Verbindungen nur im Intervall von 12 bis 24. Viel grössere Unterschiede zeigen die Werthe von  $t_1$ , resp. das gesammte Flüssigkeitsintervall  $t_0 - t_1$  für die einzelnen Stoffe. Bei dem Versuch, gesetzmässige Beziehungen zwischen der Constitution und den Werthen von  $A$ , den vergleichbaren Zähigkeiten, zu finden, sieht man, dass, um dabei sichere Resultate zu erlangen, das Beobachtungsmaterial nicht exact genug ist; der Spielraum der Beobachtungsfehler überträgt sich auf die an sich wenig verschiedenen Werthe von  $A$  so, dass Willkür nicht ausgeschlossen ist. Indess sind doch einige klare Beziehungen schon bei dem vorhandenen, noch unvollkommenen Materiale erkennbar. Und zwar ergeben diese sich nicht an den Werthen  $A$  direct, auch nicht, wie man vermuthen könnte, an den Werthen  $nA$ , wobei  $n$  die Anzahl der Molecüle pro Längeneinheit ist<sup>1)</sup>, sondern an den Zahlen  $G = A/N$ , wobei  $N$  die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit ist. Die Zahlen  $G$  sind vergleichbare Zähigkeiten, bezogen auf äquivalente Ausflussmengen, resp. bezogen auf je ein Molecül. Berechnet man diese Zahlen, so erhält man für die normalen Säuren  $n = 1$  bis  $n = 4$  und die Ester dieser Säuren folgende Werthe:

Säure	Methyl- ester	Aethyl- ester	Norm. Propyl- ester	Norm. Butyl- ester	Isopropyl- ester	Isobu- tylester
$n = 1$	747,7	—	942,3	1246,2	1725,2	1519,8
$n = 2$	1039,0	1080,4	1246,8	1401,5	2034,5	1632,5
$n = 3$	1320,5	1277,2	1539,2	1616,5	—	1993,6
$n = 4$	1578,7	1506,5	1702,5	1780,0	—	2150,2

Diese aber zeigen folgende Differenzen für je eine in die Säure eintretende  $\text{CH}_2$ -Gruppe.

Säure	Methyl	Aethyl	Norm. Propyl	Norm. Butyl	Isopropyl	Isobutyl
291,3	—	304,5	155	309	1236	209
281,5	196,8	292,4	215	—	1236	287
258,2	229,3	163,3	164	—	156	—
Mittel 277,0	213,0	260,8	185	309	210	248

1) Hagenbach, Pogg. Ann. 109. p. 358. 1860.

Die Mittelwerthe dieser Differenzen zeigen sich also nicht sehr verschieden voneinander, und zwar liegen die Abweichungen ganz in dem — durch Multiplication mit  $N$  vergrößerten — Intervall der Beobachtungsfehler. Aehnliche Beziehungen ergeben sich für die Chlor- und Bromverbindungen organischer Substanzen. Ob diese Beziehungen hauptsächlich scharfe oder nur angenäherte sind, ob etwa noch feinere Unterschiede bei ihnen herrschen, lässt sich aus dem jetzt vorhandenen Beobachtungsmaterial nicht mit Sicherheit sagen. Vielmehr gehört dazu eine wesentlich grössere Genauigkeit und Uebereinstimmung der Reibungsbeobachtungen, als sie bisher erreicht ist.

München, Januar 1888.

**V. Die Methode der hohen Interferenzen  
in ihrer Verwendbarkeit für Zwecke der quantitativen Spectralanalyse; von Hermann Ebert.**

(Nach der Habilitationsschrift für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 3—6.)

**I. Methode.**

Durch die Versuche von Fizeau und Foucault<sup>1)</sup>, Billet<sup>2)</sup>, Mascart<sup>3)</sup>, Ketteler<sup>4)</sup>, J. J. Müller<sup>5)</sup>, Ebert<sup>6)</sup> und Michelson und Morley<sup>7)</sup> über Interferenzen bei hohen Gang-

1) Fizeau et Foucault, Ann. de chim. et de phys. (3) **26**, p. 138. 1845 u. Compt. rend. **21**, p. 1155. 1845; Rapport de M. Babinet, Compt. rend. **26**, p. 680. 1848 u. Fizeau, Ann. de chim. et de phys. (3) **66**, p. 429. 1862 u. Compt. rend. **54**, p. 1237. 1862.

2) Billet, Compt. rend. **67**, p. 1000. 1868.

3) Mascart, Ann. de l'éc. norm. (2) **1**, p. 157. 1872.

4) E. Ketteler, Beobachtungen über die Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.

5) J. J. Müller, Ber. d. Sächs. Ges. der Wissensch. math.-phys. Cl. **23**, p. 19 u. Pogg. Ann. **150**, p. 86. 1871.

6) H. Ebert, Wied. Ann. **32**, p. 337. 1887.

7) Michelson u. Morley, Sill. Journ. (3) **34**, p. 427. 1887.

unterschieden ist gezeigt worden, dass die Interferenzfähigkeit des Lichtes, wenn sie auch an gewisse durch den Wechsel in der Schwingungsweise der leuchtenden Theilchen bedingte Grenzen unzweifelhaft gebunden ist, diese Grenzen jedenfalls sehr hoch liegen; so sah Mascart bei dem Natriumlicht noch Interferenzen bis zu Gangunterschieden von 105 000, Michelson und Morley erhielten noch bei 200 000 Wellenlängen Gangunterschied Interferenzen. J. J. Müller ist wohl der Erste gewesen, der die Methode der hohen Interferenzen auch zum Studium von Vorgängen an der Lichtquelle selbst herangezogen hat; ich komme auf die Versuchsergebnisse desselben weiter unten zurück.

Die Methode der hohen Interferenzen<sup>1)</sup> besitzt ihrer Natur nach eine grosse Anwendungsfähigkeit für Fragen, welche die Vorgänge bei der Lichtentwicklung betreffen. Sie gestattet in einzelnen Fällen die Mechanik des Leuchtens weiter zu verfolgen, als die übrigen spectralanalytischen Methoden, und tritt daher diesen ergänzend zur Seite. Nur in geringem Umfange wurde dieselbe jedoch seither für die genannten Zwecke verwendet. Es sei mir gestattet, im Folgenden einige Gesichtspunkte hervorzuheben, welche bei dieser experimentellen Verwendung in Betracht kommen können.

1) Veränderung der mittleren Wellenlängen der Spectrallinien. Die Methode ist ausserordentlich geeignet, kleine Aenderungen in der Brechbarkeit einer Spectrallinie, also Verschiebungen derselben zu erkennen. Ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Spectrallinie,  $n_k$  der ihr zukommende Brechungs-exponent in der benutzten Interferenzplatte,  $d$  die Dicke derselben an einer Stelle des Gesichtsfeldes, so entspricht jeder Verschiebung um eine Streifenbreite im Interferenzbilde eine Wellenlängenänderung  $\delta\lambda$ :

$$\delta\lambda = -\frac{\lambda}{2dn_k} = -\frac{1}{m},$$

wenn  $m$  den Gangunterschied bezeichnet. Bei der grünen Quecksilberlinie habe ich an der Luftplatte des Newton'schen Farbenglases Interferenzen bei 80000  $\lambda$  Gangunterschied leicht er-

1) F. Lippich, Wien. Ber. 72. p. 335. 1875.

zeugen können. Man kann aber Streifenverschiebungen von  $\frac{1}{10}$  Streifenbreite mit Sicherheit nachweisen und demnach im vorgelegten Falle Aenderungen bis zu  $\frac{1}{800\,000}$  der Wellenlänge der Spectrallinie, d. h.  $\frac{1}{800}$  des Abstandes der beiden Natriumlinien constatiren, oder eine Aenderung in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes um  $\frac{3}{8}$  Kilometer.

Bei Anwendung von hinlänglich homogenem Lichte bietet also die Interferenzenmethode für die Messung von Verschiebungen der Spectrallinien eine Genauigkeit, welche durch directe spectrometrische Messungen nicht erreichbar ist.

Eine Hauptschwierigkeit dieser Methode liegt in der Fixirung der Interferenzstreifen auf der Interferenzplatte. Sie lässt sich fast vollkommen dadurch beseitigen, dass man die Interferenzplatten senkrecht zur Streifenrichtung auseinander schneidet, die eine Hälfte umkehrt und heliometerartig wieder neben die andere legt. Alsdann vergleicht man Streifen mit Streifen, jede Aenderung im Aussehen der Streifen z. B. bei Helligkeitsänderungen trifft beide Hälften in gleichem Maasse, dazu tritt noch der Vortheil, dass jede Verschiebungsgrösse sich verdoppelt und namentlich Beobachtungen über die Constanz der Streifenlage durch Beobachtungen von coincidirenden Streifenpaaren bei geeigneter Abblendung des Gesichtsfeldes eine grosse Schärfe erhalten können. (Vgl. die oben angeführte frühere Arbeit p. 341.) Die gegenseitige Lage der Interferenzstreifen lässt sich bis zu  $\frac{1}{10}$  einer Streifenbreite bestimmen, eine Aenderung des Gangunterschiedes um  $\frac{1}{20}$  Wellenlänge ist also noch merkbar; in dem oben angeführten Beispiele würde man also eine Verschiebung der Linie um  $\frac{1}{1600}$  des Abstandes der beiden Natriumlinien noch feststellen können.

Es fragt sich nun, welche Bedeutung die so beobachteten kleinen Verschiebungen für die an der Lichtquelle vorgenommenen Veränderungen besitzen. Nur in den wenigsten Fällen wird durch diejenigen Einflüsse, welche die Verschiebung einer Spectrallinie hervorrufen, der Charakter derselben völlig unverändert gelassen. Selbst die homogenste Spectrallinie setzt sich aus einer Reihe von Elementarstrahlungen zusammen, die einander unendlich benachbarten Schwingungsperioden entsprechen, und deren Amplituden eine stetige Function der Wellenlänge

sind. Nach Hrn. Gouy<sup>1)</sup> ist die Helligkeit einer Spectrallinie dem Integral:

$$\int_{\lambda'}^{\lambda''} p d\lambda$$

proportional, wo  $p$  eine Strahlungsfuction mit dem Argumente  $\lambda$  ist, und die Grenzen des Integrales durch zwei Werthe  $\lambda'$  und  $\lambda''$  gegeben sind, für welche der Betrag der Strahlungsfuction unter die Mercklichkeitsgrenze sinkt. Man hat aber den verschiedenen Werthen von  $p$  entsprechend in dem durch eine Spectrallinie erzeugten Interferenzbilde ein Summenphänomen, und die bei der Uebereinanderlagerung der verschiedenen, den einzelnen Elementarstrahlen entsprechenden Interferenzsysteme resultirende Streifenlage ist nicht nur abhängig von der Lage des Intensitätsmaximums der Spectrallinie, sondern von der Gestalt der Function  $p$ , also auch der Form der Curve, welche die Intensitätsvertheilung in der Spectrallinie repräsentirt.

Für irgend eine Stelle, an welcher die Dicke der Interferenzplatte =  $A$  (in derselben Einheit wie  $\lambda$  gemessen) ist, folgt, dass die Helligkeit  $dJ$ , welche von dem Spectrallinienelemente an der Stelle  $\lambda$  und von der Breite  $d\lambda$  geliefert wird, bei senkrechter Incidenz der Strahlen auf die untere Plattenebene (sodass der innere Reflexionswinkel = 0 wird), proportional ist mit:

$$\frac{4p(\lambda)r^2\sin^2 2\pi \frac{An_\lambda}{\lambda}}{(1-r^2)^2 + 4r^2\sin^2 2\pi \frac{An_\lambda}{\lambda}} d\lambda.$$

Die Gesammthelligkeit an der betrachteten Stelle wird:

$$J = k \int_{\lambda'}^{\lambda''} \frac{4p(\lambda)r^2\sin^2 2\pi \frac{An_\lambda}{\lambda}}{(1-r^2)^2 + 4r^2\sin^2 2\pi \frac{An_\lambda}{\lambda}} d\lambda,$$

wo die Grenzen  $\lambda'$  und  $\lambda''$  dieselbe Bedeutung wie oben haben, und  $k$  einen Zahlenfactor darteilt. Geht man von einer Stelle

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) 18. p. 5. 1879.



der Platte zur anderen, ändert sich also  $\lambda$  stetig, so ändert sich auch  $J$  stetig, und zwar periodisch, entsprechend den aufeinander folgenden, allmählich ineinander übergehenden hellen und dunklen Interferenzstreifen. Dabei kann man für die geringe Anzahl von Interferenzstreifen, welche auf einmal in dem Gesichtsfelde zu sehen sind, annehmen, dass die gleichzeitig auftretenden Maxima und Minima der Intensität für alle hellen, resp. dunklen Streifen gleich hoch liegen (vgl. weiter unten.) Das Auge verlegt die Grenze eines hellen Streifens gegen die umgebenden dunkleren Partien und umgekehrt die eines dunklen gegen die helleren Theile dahin, wo der Werth der Helligkeit sich von dem ausgezeichneten Werthe um eine der Unterschiedsschwelle entsprechende Grösse entfernt hat. Es hängt demnach die scheinbare Breite der Streifen, sowie ihre Lage von  $\partial J / \partial \lambda$  und damit von der Helligkeitsvertheilung in der Spectrallinie ab. Die Lage der Interferenzstreifen ist also bedingt sowohl durch die Lage der Spectrallinie im allgemeinen, von ihrer Breite und der Lage ihres Intensitätsmaximums, als auch von der Art ihres Helligkeitsabfalls. Streifenverschiebungen zeigen uns zunächst nur die Veränderung einer gewissen mittleren Wellenlänge an, die ebenso wohl von einer wirklichen Verschiebung der Spectrallinie, als auch, namentlich bei den minimalen Aenderungen, welche hier in Betracht kommen, von Veränderungen der Gestalt ihrer Intensitätscurve, im allgemeinen wohl von beiden Momenten bedingt ist.

Ueber diese Veränderung der mittleren Wellenlänge der Spectrallinien, welche bei allen denjenigen Processen, welche eine Verbreiterung der Linien herbeiführen, eine Rolle spielt (s. w. u.), geben die Beobachtungen der Lage der Interferenzstreifen einen Aufschluss; freilich ist gerade in dem erwähnten Falle der Linienverbreiterung der Anwendung der Methode eine gewisse Grenze gesetzt, wie weiter unten genauer ausgeführt werden soll. Hier ist noch hervorzuheben, dass wir bei allen Veränderungen, die wir in der Art der Lichtentwicklung vornehmen können, den dabei unvermeidlich eintretenden Veränderungen der Helligkeit nicht besonders Rechnung zu tragen brauchen, weil diese keinen Einfluss auf die Wellenlänge hat, wie ich in der früheren Arbeit gezeigt habe.

2) Die Interferenzfähigkeit des Lichtes. Eine weitere Anwendung der Interferenzen zum Studium von Vorgängen, die sich in der Lichtquelle selbst abspielen, beruht auf der directen Bestimmung des höchsten Gangunterschiedes, bis zu dem man im gegebenen Falle aufsteigen kann. Da zwei von demselben leuchtenden Theilchen ausgehende Strahlen nur dann interferenzfähig sind, wenn in der Zeit, welche zwischen ihrem Ausgehen von der Quelle verstrichen ist, an dieser selbst keinerlei Veränderungen vorgekommen sind, so geben diese maximalen Gangunterschiede ein Maass für die Zeitdauer, bis zu welcher die Theilchen in der Lichtquelle ungestört zu schwingen vermögen.

Herr Eilh. Wiedemann<sup>1)</sup> hat die hierher gehörigen Fragen vollkommen durchdiscutirt. Er zeigte, dass die Werthe der Maximalgangunterschiede im engsten Zusammenhang mit der mittleren molecularen Weglänge stehen müssen, und berechnete unter Zugrundelegung der Fizeau'schen Zahlen für das Natrium eine Weglänge, welche derselben Grössenordnung wie die von der kinetischen Gastheorie gelieferten Weglängen angehörte. Man kann auf diese Weise nur eine untere Grenze für die Dauer der freien Bewegung, d. h. eine untere Grenze der wirklichen Interferenzfähigkeit des Lichtes erhalten; denn es treten die folgenden, von E. Wiedemann hervor-gehobenen Momente hinzu, welche uns die Interferenzstreifen früher verhüllen, ehe noch die eigentliche Grenze der ungestörten Emission erreicht ist. a) Von den sämmtlichen in der Volumeneinheit des leuchtenden Gases oder Dampfes enthaltenen Molecülen befindet sich in jedem Momente eine gewisse Zahl in der gegenseitigen Wirkungssphäre; dieselben führen mehr oder weniger gestörte Bewegungen aus und können daher nicht zu regelmässigen Interferenzen Veranlassung geben, sie erleuchten das Gesichtsfeld gleichmässig. Zu je höheren Gangunterschieden man übergeht, um so weniger Molecüle sind vorhanden, die hinreichend lange sich auf freien Bahnen bewegen, um Interferenzen von der betreffenden Höhe liefern zu können. Was wir beobachten, sind Grössen, die mit der

1) Eilh. Wiedemann, Wied. Ann. 5, p. 503. 1878.

mittleren Weglänge in einem gewissen Zusammenhange stehen, der durch die Art der instrumentellen Hülfsmittel, sowie die Constanten unseres Gesichtssinnes näher bestimmt ist. b) Selbst von den auf derselben freien Weglänge ausgesandten Strahlen kommen nur die zur Interferenz, welche der Zeit zwischen denselben zwei aufeinander folgenden Zusammenstössen angehören. Dieselben vermindern sich in demselben Maasse, wie der Gangunterschied wächst, und die Zahl der das Gesichtsfeld gleichmässig erleuchtenden Bewegungen wird immer zahlreicher. Es hängt daher nur von unserem Vermögen, die regelmässigen Interferenzen neben den unregelmässigen zu erkennen, ab, bis zu welchem Gangunterschiede wir bei derselben Zeit freier Schwingungsbewegungen kommen können. Da beide Momente schon von E. Wiedemann a. a. O. genügend ausgeführt sind<sup>1)</sup>, ist es klar, dass das daselbst stehen gebliebene „höchstens“ auf einem Versehen beruht, durch welchen Hinweis jedenfalls auch das von Hrn. F. Lippich<sup>2)</sup> gegen die erwähnten Auseinandersetzungen erhobene Bedenken seine Berichtigung findet.

Aus der Bestimmung dieser unteren Grenze der Interferenzfähigkeit einer überwiegend grossen Anzahl von Moleculen, welche sich in einem leuchtenden Gase oder Dampfe hin und her bewegen, lässt sich die Frage entscheiden, ob wirklich die Störungen, welche in den inneren Bewegungen der Moleculé eintreten, bei dem Zusammenstosse gleichartiger Theilchen durchgreifender sind, als bei dem Zusammenstosse ungleichartiger, wie von Hrn. Liveing<sup>3)</sup> angenommen wird, und worauf noch einige andere Erscheinungen hinweisen. Eine Erhöhung der Temperatur dürfte die Interferenzfähigkeit weniger herabsetzen, als eine Vermehrung der Dampfmenge und des Druckes, d. h. der Zahl der gleichartigen Moleculé in der Volumeneinheit. E. Wiedemann hat eine hierauf gegründete Methode zur Ermittlung des Druckes auf der Sonnenoberfläche vorgeschlagen.<sup>4)</sup>

1) Vgl. auch E. Wiedemann, Phil. Mag. (5) 10. p. 123. 1880.

2) F. Lippich, Wien. Ber. 82. Sep.-Abdr. p. 18. 1880.

3) G. D. Liveing, Chemical equilibrium the result of the dissipation of energy. Cambridge 1885. p. 92.

4) E. Wiedemann, Phil. Mag. (5) 10. p. 123. 1880.

3) Breite der Spectrallinien. Auf die Interferenzfähigkeit des emittirten Lichtes ist noch von Einfluss die Breite der Spectrallinien. Auch die homogenste Spectrallinie besteht aus einem System von Elementarstrahlungen, deren Emissionsfähigkeit eine stetige Function  $p$  von  $\lambda$  ist. Es möge dieser Einfluss der Breite zunächst ohne Rücksicht auf die Vertheilung der Helligkeit in der Spectrallinie, sowie den in Betracht kommenden physiologischen Factor erörtert werden. Sind  $\lambda'$  und  $\lambda''$  die noch wirksamen Randstrahlen der Spectrallinie,  $\varphi'$  und  $\varphi''$  die entsprechenden Gangunterschiede für eine Plattendicke  $A$ ,  $n$  der gemeinsame Brechungsexponent, so ist an der betrachteten Stelle die grösste Differenz der Gangunterschiede für die verschiedenen hier zusammentreffenden Wellenzüge angenähert gegeben durch:

$$\varphi' - \varphi'' = \frac{2An}{\lambda' \lambda''} (\lambda'' - \lambda'),$$

oder wenn die mittlere Wellenlänge  $\lambda_m$  und die Breite der Spectrallinie  $b$  eingeführt wird, so dass:

$$\lambda' = \lambda_m - \frac{b}{2}, \quad \lambda'' = \lambda_m + \frac{b}{2}$$

zu setzen ist, bei Vernachlässigung von  $b^2$  gegen  $\lambda^2$ :

$$\varphi' - \varphi'' = \frac{2Anb}{\lambda_m^2}.$$

Bei einer bestimmten Dicke  $A$  fallen die Minima von  $\lambda'$  auf die Maxima von  $\lambda''$  und umgekehrt, die Streifen verschwinden, ohne dass die Grenze der Interferenzfähigkeit der Lichtquelle in dem oben näher bezeichneten Sinne erreicht zu sein braucht. Erfahrungsgemäss tritt dieses Verschwinden in Wirklichkeit schon viel eher als bei der wirklichen wechselseitigen Coincidenz der den Randstrahlen entsprechenden Maxima und Minima ein. Sehr gut lässt sich dies constatiren, wenn man bei Beleuchtung mit dem dichromatischen Natriumlicht successiv zu höheren Gangunterschieden aufsteigt und dadurch die den beiden Linien entsprechenden Curvensysteme einander näher und näher rückt. Noch ehe die Maxima des einen Strahlensystems vollkommen mit den Minimis des anderen coincidiren, was etwa bei 500 Wellenlängen Gangunterschied stattfindet, ver-

schwinden die Streifen in einem gleichmässig erhellten Gesichtsfelde. Aus den Versuchen von Hrn. Fizeau<sup>1)</sup>, Hrn. Ketteler<sup>2)</sup> und mir selbst folgt, dass die Differenz der Gangunterschiede zweier sich über einander lagernder Interferenzsysteme an derselben Stelle der Interferenzplatte den Werth  $0,3 \lambda$  nicht viel überschreiten darf, wenn Interferenzstreifen noch zu sehen sein sollen; zu einem ganz analogen Werthe gelangt Hr. Czapski<sup>3)</sup>. Nehmen wir  $0,3 \lambda$  als oberen Grenzwert an, so folgt aus:

$$0,3 \lambda = \frac{2 \Delta n b}{\lambda_m^2}$$

für den erreichbaren Maximalgangunterschied  $M$  (in Wellenlängen):

$$M = \frac{0,15 \cdot \lambda_m^2}{n b};$$

es besteht also ein hyperbolisches Abhängigkeitsverhältniss zwischen der Breite der Spectrallinie und der Maximalhöhe der beobachtbaren Interferenzen bei derselben mittleren Wellenlänge.

Die Hauptaufgabe, welche zu lösen ist, wenn man die unter 2) erwähnten Fragen beantworten will, besteht darin, den Einfluss, welchen die endliche Breite der Spectrallinien auf die Höhe des zu erreichenden Gangunterschiedes hat, gesondert zu bestimmen. Im allgemeinen müssen wir uns damit begnügen, Grenzwerte der Interferenzfähigkeit einerseits, sowie der Breite der Spectrallinien andererseits aus den Beobachtungen abzuleiten. (Bei dem Natriumlicht eröffnet der Umstand, dass man hier zwei dicht bei einander liegende Linien hat, die Aussicht, die Trennung beider Factoren wirklich durchzuführen, worauf ich später zurückkommen werde). Hat man Interferenzstreifen bei einem Gangunterschiede  $M$  noch beobachtet, so ist erstens sicher, dass das Licht bis zu diesem Gangunterschiede interferenzfähig ist (untere Grenze), zweitens kann man aus dieser Beobachtung einen Schluss auf die obere Grenze der Breite

1) Fizeau, Ann. de chim. et de phys. (3) 66. p. 429. 1862.

2) Ed. Ketteler, Farbenzerstreuung der Gase p. 21. 1865.

3) S. Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 5. p. 152. 1885.

der Spectrallinie machen, man findet die Grenze, welche die Breite sicher nicht überschritten hatte.

Um jedoch von dieser Anwendung der Beobachtungen über maximale Gangunterschiede einen vortheilhaften Gebrauch machen zu können, müssen die Beziehungen zwischen  $M$  und  $b$  genauer discutirt werden. Die oben abgeleitete Formel gibt die in Betracht kommende Beziehung nur in erster Näherung. Es wurden bisher zwei wichtige Factoren noch nicht berücksichtigt: erstens die Unterschiedsschwelle im Gebiete des Lichtsinnes, welche hier eine grosse Rolle spielen muss, und zweitens der Umstand, dass der Antheil der einzelnen Elementarstrahlen der Spectrallinien entsprechend den verschiedenen Werthen ihrer Strahlungsfunktion  $p(\lambda)$  bei dem Zustandekommen des Interferenzbildes ein sehr verschiedener ist.

Der einzige Versuch, der, soweit mir bekannt ist, bisher gemacht wurde, den Einfluss der Breite der Spectrallinien auf die maximale Höhe des Gangunterschiedes genauer zu discutiren, rührt von J. J. Müller<sup>1)</sup> her. Nach ihm folgt aus der endlichen Breite der Spectrallinien das Auftreten von Interferenzsystemen höherer Ordnung, welches bei dem allmählichen Uebergange zu immer höheren Gangunterschieden in einem Alterniren der Deutlichkeit der Interferenzstreifen seinen Ausdruck findet. Müller führt weiter aus, dass bei constantem Gangunterschiede eine allmähliche Verbreiterung der Spectrallinie zu demselben Resultate führen muss, wie bei constanter Breite der Spectrallinie eine Vermehrung des Gangunterschiedes, und stellte zur Bestätigung dieses Resultates der theoretischen Discussion Versuche mit Salzperlen an, welche er tiefer und tiefer in die Flamme des Bunsenbrenners schob, wodurch die Dampfmenge und damit die Breite der Spectrallinie vergrössert wurde. Mir ist es nie gelungen, bei Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, das von Müller beschriebene Alterniren in der Sichtbarkeit der Fransen zu bemerken; über die Wiedezunahme der Deutlichkeit von einer bestimmten Tiefe der Perle an, welche auch bei meinen Ver-

1) J. J. Müller, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wissensch. math.-phys. Cl. 23. p. 19. 1871.

suchen zu bemerken war, aber nur dann, wenn man mit der Perle durch den Flammenmantel hindurch in den inneren, kühleren Raum kam, wo die Dampfmenge und damit die Inhomogenität der Spectrallinien wieder geringer wurde (siehe Abschnitt IV). Eine genauere Prüfung der Müller'schen Schlussweise lässt erkennen, dass dieselbe nicht berechtigt ist. Wenn zwei Elemente  $\lambda'$  und  $\lambda''$  des Spectralbandes Strahlen liefern, welche cohärent sind, so können diese, falls sie unter einem kleinen Winkel irgend wo im Raume wieder zusammentreffen, daselbst eine resultirende Schwingung erzeugen, deren Periode  $= \lambda' \lambda'' / (\lambda' - \lambda'')$  ist. Durch das Zusammentreffen der beiden Strahlen  $\lambda'$  und  $\lambda''$  werden „Lichtschwebungen“ hervorgerufen. Die Wechselwirkung der beiden Strahlen müsste sich in einem Alterniren der Helligkeit aussprechen. Sollen diese Helligkeitsschwankungen aber für unser Auge sichtbar werden, so müssen die beiden erzeugenden Strahlen so nahe im Spectrum nebeneinander liegen, dass die Dauer einer Schwebung etwa  $\frac{1}{7}$  Secunde beträgt. Um aber eine Schwebung von dieser Dauer zu erzeugen, müssen z. B. bei den Natriumlinien die beiden Elementarstrahlen in einem Abstände voneinander gewählt werden, welcher nur  $\frac{1}{70\,000\,000\,000}$  des Abstandes der beiden Natriumlinien ist. Alle übrigen, weiter voneinander entfernten Elemente der Spectrallinie geben bei ihrem Zusammentreffen nur eine für das Auge gleichmässige Helligkeit. Bei der Zerlegung des gegebenen Spectralstreifens, welche Müller so vornimmt, dass bei einer gegebenen Distanz der Interferenzflächen der Gangunterschied von einer halben Wellenlänge gerade in zwei Theilen der Spectrallinie erzeugt wird, welche um  $\frac{1}{2}\delta$ ,  $\frac{1}{4}\delta$ ,  $\frac{1}{8}\delta$ , allgemein um  $(\frac{1}{2^n})\delta$  voneinander entfernt stehen, finden sich freilich immer solche Elementarstrahlen vor, welche einander nahe genug liegen, um zu einer regelmässigen Schwebungserscheinung von genügend langer Periode Veranlassung zu geben, daneben kommen aber unendlich viele andere Strahlenpaare in Betracht, die eine andere Periode liefern. Der Gesamteffect ist also eine gleichmässige Erhellung.

Diese Betrachtung zeigt, dass man alle Elementarstrahlen als incohärent zu betrachten und einfach die Wirkungen zu

addiren hat, welche jeder einzelne an irgend einer Stelle der Interferenzplatte für sich hervorbringt. Dadurch gestaltet sich der Gang der Untersuchung wie folgt:

Die Helligkeit an irgend einer Stelle der Interferenzplatte bei senkrechter Incidenz ist gegeben durch:

$$J = k \int_{\lambda'}^{\lambda''} \frac{4 p(\lambda) r^2 \sin^2 2\pi \frac{\Delta n}{\lambda}}{(1 - r^2)^2 + 4 r^2 \sin^2 2\pi \frac{\Delta n}{\lambda}} d\lambda,$$

(s. o.)  $J$  ist eine Function von  $\lambda'$ ,  $\lambda''$  und  $\Delta$ , und zwar eine periodische Function von  $\Delta$ .

Die Interferenzstreifen bleiben so lange sichtbar, als:

$$\frac{J_{\text{Max.}} - J_{\text{Min.}}}{J_{\text{Min.}}} > U,$$

d. h. so lange, als der relative Helligkeitsunterschied zwischen den hellen und dunklen Streifen über der Unterschiedsschwelle  $U$  des Auges für die betreffende Strahlengattung liegt. Sowie die Dicke  $\Delta$  einen Werth erreicht, für welchen:

$$\frac{J_{\text{Max.}} - J_{\text{Min.}}}{J_{\text{Min.}}} = U$$

wird, werden die Interferenzstreifen unsichtbar, sie verschwinden in dem gleichförmig erleuchteten Gesichtsfelde.

Die Werthe  $U = U(\lambda)$  sind bekannt. Sowie man also die Function  $J$  selber kennt, kann man immer aus der Gleichung:

$$\frac{J_{\text{Max.}}}{J_{\text{Min.}}} - 1 = U$$

für das beobachtete  $\Delta$ , bei welchem die Streifen eben verschwinden, auf das  $\lambda'$  und  $\lambda''$  schliessen.

Die Function  $J = J(\Delta)$  bleibt nun so lange unbestimmbar, als über die Gestalt der Strahlungsfuction  $p(\lambda)$  nichts Näheres bekannt ist. Die einfachste Annahme, die man machen kann, ist offenbar die, dass allen Theilen der Spectrallinie dieselbe Helligkeit zukomme, die Helligkeitscurve also eine der Abscissenaxe parallele Gerade von der Länge  $\lambda' - \lambda''$  ist, die an ihren Enden geradlinig und senkrecht bis zum Werthe Null abfällt. Freilich hat Hr. Gouy<sup>1)</sup> gezeigt, dass dies nur

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) 18. p. 14. 1879.



einer ersten Annäherung entspricht. Indessen kommt dieselbe in allen den hier in Betracht kommenden Fällen der Wahrheit sehr nahe, wofür mehrere der später zu erörternden experimentellen Ergebnisse sprechen.

Setzt man demnach:

$$p(\lambda) = a^2,$$

so ist das Integral auszuwerthen:

$$\int_{\lambda'}^{\lambda''} \frac{4a^2 r^2 \sin^2 2\pi \frac{\Delta n}{\lambda}}{(1-r^2)^2 + 4r^2 \sin^2 2\pi \frac{\Delta n}{\lambda}} \frac{\Delta n}{\lambda} d\lambda$$

Dasselbe lässt sich in der Form schreiben:

$$J = \int_x^{x''} \frac{A \sin^2 x \cdot dx}{x^2 (1 + B \sin^2 x)},$$

Eine Auswerthung liefert (s. Habilitationsschrift):

$$J = J_c + J_v,$$

wo die beiden Theile, aus denen  $J$  zusammengesetzt ist, die Form haben:

$$J_c = a^2 \cdot \frac{\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''}}{\left[ \frac{1}{\lambda'} + \vartheta \left( \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} \right) \right]^2},$$

$$J_v = -a^2 \cdot \frac{\frac{1-r^2}{1+r^2}}{2\pi n \left[ \frac{1}{\lambda'} + \vartheta \left( \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} \right) \right]^2} \arctg \left( \frac{1+r^2}{1-r^2} \cdot \frac{\sin 2\pi n \left( \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} \right) A}{\cos 2\pi n \left( \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} \right) A + \frac{4r^2}{(1-r^2)^2} \sin 2\pi n \frac{\Delta}{\lambda'} \sin 2\pi n \frac{\Delta}{\lambda''}} \right) : A.$$

Die Intensität  $J$  an irgend einer Stelle der Platte setzt sich also immer aus zwei Theilen zusammen: 1) aus einem constanten Betrage  $J_c$ , der gleichförmigen Erhellung des Gesichtsfeldes, zu der 2) ein mit der Dicke variabler Werth  $J_v$  hinzutritt, der bald positiv, bald negativ ist und den Wechsel von hellen und dunklen Streifen bedingt. Bei der Ableitung der Formel wurde keinerlei Vernachlässigung gemacht; wenn

dadurch die schliessliche Gestalt der Function auch etwas complicirt geworden ist, so lässt sich doch aus ihr der allgemeine Verlauf der Erscheinung bei zunehmender Dicke der Schicht, an welcher die Interferenzen erzeugt werden, erkennen:

Das variable Glied stellt sich (abgesehen von constanten Factoren) als Bogen einer trigonometrischen Function dar, welche mit ihrem Argumente das Zeichen wechselt, dividirt durch den Gangunterschied selbst (derselbe ist, wie schon oben erwähnt, in denselben Einheiten wie die Wellenlängen ausgedrückt, d. h. durch eine sehr grosse Zahl dargestellt). Die trigonometrische Function enthält nur Glieder, deren Werth zwischen  $-1$  und  $+1$  liegt, und wird nie unendlich gross. Da der Bogen durch  $\Delta$  selbst dividirt ist, so folgt, dass, ganz in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, die absolute Grösse der Helligkeitsschwankungen um den constanten Mittelwerth  $J_c$  mit wachsendem Gangunterschiede fortwährend abnimmt, d. h. die hellen und dunklen Streifen heben sich immer weniger von dem gleichmässig erleuchteten Grunde ab.

Wenn der absolute Betrag dieses Gliedes so klein geworden ist, dass das Verhältniss der durch dasselbe bestimmten Modificationen der mittleren Helligkeit zu der Helligkeit der Minima gleich der Unterschiedsschwelle geworden ist, so verschwinden die Interferenzstreifen und treten bei weiterer Steigerung des Gangunterschiedes  $\Delta$  nicht wieder hervor, sondern sinken immer tiefer unter die Mercklichkeitsgrenze hinab. Das Auftreten von Interferenzperioden höherer Ordnung im Müller'schen Sinne ist durch die Formel also ausgeschlossen.

Die Aufsuchung der Maximal- und Minimalwerthe selbst führt auf eine transcendente Gleichung, deren Wurzeln periodische Functionen des Gangunterschiedes  $\Delta$  sind. Da die Formeln indess für den praktischen Gebrauch etwas unhandlich werden, so ist eine numerische Berechnung der in Betracht kommenden Ausdrücke der vollständigen analytischen Durchführung des Problems im gegebenen Falle vorzuziehen. Dieselbe kann unmittelbar an den oben für  $J$  ermittelten Werth anknüpfen und gestaltet sich, wie folgt: Ist bei irgend einer Lichtquelle durch den Versuch der Gangunterschied  $D$  ermittelt worden, bei dem die Streifen eben zu verschwinden anfangen, so führt man neben

der durch directe spectrometrische Messungen bestimmten mittleren Wellenlänge  $\lambda_m$  der Spectrallinie deren Breite  $b$  ein, sodass,  $\lambda' < \lambda''$  vorausgesetzt,

$$b = \lambda'' - \lambda'; \quad \frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{\lambda_m - \frac{b}{2}}, \quad \frac{1}{\lambda''} = \frac{1}{\lambda_m + \frac{b}{2}},$$

$$\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} = \frac{b}{\lambda_m^2 - \left(\frac{b}{2}\right)^2}$$

wird, und berechnet für eine Reihe von zunächst willkürlich angenommenen Werthen von  $b$  die in dem oben für  $J_c$  gegebenen Ausdrücke enthaltene arc tg-Function für eine Reihe von Werthen von  $A$ , welche in der Nähe von dem gefundenen  $D$  liegen. Durch engeres und engeres Tabuliren wird man schliesslich den Maximalwerthen  $A_b$  dieser arc tg-Function immer näher kommen, wie sie den einzelnen Werthen von  $b$  entsprechen. Alsdann braucht man nur die Ausdrücke:

$$- 2a^2 \frac{\frac{1-p^2}{1+p^2}}{2\pi n \left[ \frac{1}{\lambda'} + \vartheta \left( \frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda''} \right) \right]^2} \cdot \frac{A_b}{D} : J_c$$

zu bilden (wobei der unbestimmte Factor  $\vartheta$  herausfällt) und dieselben mit der Unterschiedsschwelle für die betreffende Strahlengattung zu vergleichen. Die beiden  $b$ -Werthe, für welche die berechneten Ausdrücke dieser Unterschiedsschwelle am nächsten liegen, enthalten den wahren Werth zwischen sich, dem man sich durch weitere Theilung des Intervalls und schliesslich durch Interpolation beliebig nähern kann. (Es ist hier der Quotient der Helligkeitsdifferenz mit dem mittleren Helligkeitswerthe, statt mit dem Werthe der unteren Helligkeit zu der Unterschiedsschwelle in directe Beziehung gesetzt; der dadurch entstehende Fehler ist hier indessen zu vernachlässigen. Nach Hrn. F. Lippich<sup>1)</sup> ist die Unterschiedsschwelle für das gelbe Natriumlicht gleich  $\frac{1}{50}$ ; die Abweichung, welche sich ergibt, wenn man diesen Werth nicht, wie es gewöhnlich geschieht, auf die schwächere Reizintensität bezieht,

1) F. Lippich, Zeitschr. f. Instrumentenkunde p. 167. 1882.

sondern auf den Mittelwerth beider miteinander verglichenen Helligkeitswerthe, beträgt demnach in diesem speciellen Falle nur 1 Proc.; dies dürfte aber überhaupt die Genauigkeitsgrenze sein, bis zu der man bei Versuchen dieser Art gelangen kann.)

Man ist hiernach in den Stand gesetzt, unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Momente aus Beobachtungen über maximale Gangunterschiede die wirklichen Breiten der Spectrallinien numerisch zu bestimmen. Der ermittelte Zahlenwerth gibt immer die wirkliche Breite der Linie selbst, wenn nicht gerade die durch den Versuch ermittelte Grenze durch das Aufhören der Interferenzfähigkeit des Lichtes überhaupt bedingt ist. Jedenfalls gibt die berechnete Grösse auch dann noch eine obere Grenze für die Breite, auf deren Ermittlung es meist allein ankommt.

## II. Apparate.

### A. Die Interferenzenapparate.

1) Das Interferenzialspectrometer. Aus der Verbindung der zerschnittenen Interferenzplatten mit einem gewöhnlichen Spectralapparate entstand ein einfaches, aber sehr empfindliches Messinstrument, welches Wellenlängenänderungen mit einer grösseren Genauigkeit zu bestimmen gestattet, als es selbst mit dem empfindlichsten Spectrometer möglich ist, und für welches ich mir die Bezeichnung „Interferentialspectrometer“ vorzuschlagen erlaube (Fig. 3).

An denjenigen Armen eines Spectralapparates, welcher das Beobachtungsfernrohr trägt, wird eine Trägerschiene angeschraubt. Der Ocularkopf des Beobachtungsfernrohres wird, nachdem vorher der Spectralapparat in gewöhnlicher Weise justirt worden ist, durch einen anderen ohne Oculare ersetzt, der genau in der Focalebene des Objectives eine Blende *O* enthält, deren innere Ränder der scheinbaren Krümmung der Spectrallinien entsprechend geschnitten sind. Durch die Blenden kann aus dem Spectrum jede beliebige Linie ausgeblendet werden. Wegen der sogleich zu beschreibenden weiteren Theile des Apparates ist es nicht möglich, das Auge unmittelbar vor die Blendenöffnung zu bringen und die Einstellung einer be-

stimmten Linie auf dieselbe direct vorzunehmen. Sehr bequem ist es, ein einfaches Ocular mit einem darunter stehenden kleinen totalreflectirenden Prisma zu verbinden. Das letztere hängt durch einen Ausschnitt in der oberen Hälfte der Ocularhülse bis zur Mitte des Fernrohres herab. Man kann alsdann durch das Ocular nach unten blickend die Ocularspaltöffnung mit der ausgeblendeten Spectrallinie scharf und deutlich sehen; nach vorgenommener Einstellung wird dieses Einstellungsocular mit dem Prisma wieder abgenommen.

Die durch den Ocularspalt gegangenen homogenen Strahlen werden in 27 cm Entfernung von einer Sammellinse parallel gemacht und fallen senkrecht auf die Interferenzplatten *P*. Der Träger derselben steht auf einem Schlitten, der in Schwalbenschwanzführung auf der Trägerschiene hingeleitet und durch eine Klemmschraube in jeder Stellung feststellbar ist. Damit die Streifen gleichzeitig auf beiden Plattenhälften deutlich erscheinen, müssen die Rückflächen genau in einer Ebene liegen. Hierzu sind beide auf eine kreisförmige, vollkommen eben geschliffene und schwarzgebeizte dicke Messingscheibe aufgerieben, auf der sie durch zwei übergelegte schmale Gummibänder festgehalten werden; die Trennungsfuge beider Plattenhälften verläuft horizontal. Um die Stellung der Platte gegen die auffallenden Strahlen genau reguliren zu können, wird die messingene Trägerplatte durch eine Spiralfeder *A* gegen drei Stellschrauben *C*<sub>1</sub>, *C*<sub>2</sub>, *C*<sub>3</sub> (*C*<sub>3</sub> ist in der Figur nicht sichtbar) gezogen, welche durch den verticalen, direct auf dem Schlitten aufgeschraubten Träger geführt sind. Die Feder *A* ist in eine Federbüchse *E* eingeschlossen, welche in dem Träger befestigt ist.

Dicht unterhalb der Axe des Fernrohres ist ein kleines totalreflectirendes Prisma *D* mit verticalen Kanten befestigt. Wenn das Auge von der Seite her in dieses blickt, so kann es durch die Linse *L* hindurch auf die Oberfläche der Platte *P* accommodiren und die daselbst zu Stande kommenden Interferenzstreifen deutlich sehen. Die Linse *L* wirkt dabei als Lupe. Dem verschiedenen Accommodationsvermögen der verschiedenen Augen entsprechend ist die Entfernung Linse — Platte (*LP*) verschieden zu wählen. Durch geeignete Blenden *G* wird dem Auge einmal eine feste Stellung gegeben und an-

dererseits der in das Auge gelangende Strahlenkegel in geeigneter Weise beschränkt. Die Blendenöffnungen befinden sich in einem Messingblechstreifen, der in einer einfachen Führung verschiebbar ist. Durch eine kleine Aenderung der Neigung und die dadurch hervorgerufene Verschiebung der Streifen erkennt man, ob die beiden Plattenhälften richtig, d. h. mit ihren Verjüngungen gegeneinander liegen, in welchem Falle die Streifen nach entgegengesetzten Seiten bei jeder minimalen Lagenänderung wandern. Der Sinn der Keilverjüngung selbst wurde durch Streifenverschiebungen, die bei Vermehrung und Verminderung der Menge eines leuchtenden Dampfes (gewöhnlich Lithiumdampf) eintreten, festgestellt; deren Richtung durch Versuche am Newton'schen Glase vorher bestimmt worden war.

Bei der in Fig. 3 dargestellten Anordnung sind sämtliche Theile in ein Rohr eingeschlossen, welches nach Abnahme des Beobachtungsoculares auf das Ocularende des Fernrohres aufgeschoben wird. *D* und *L* sind fest mit dem Rohre, das innen geschwärzt ist, verbunden. Der Interferenzapparat (Messingplatte *M*, Stellschrauben und Feder) sind am Boden des Rohres *B* befestigt, der nach Auflegen der Interferenzplatten kapselförmig auf das Rohrende aufgeschoben wird. Das seitlich angesetzte Ocularrohr *H* trägt eine Revolverblende *G*. Zur Lösung gewisser astrophysikalischer Aufgaben kann eine derartige Hülse mit Interferenzplatten mit dem Telespectroskop als Illuminator ohne Schwierigkeiten verbunden werden.

2. Interferenzapparat für hohe Gangunterschiede (Fig. 5). Der zur Ermittlung der Interferenzfähigkeit des Lichtes verschiedener Lichtquellen benutzte Apparat bestand im wesentlichen aus einem Newton'schen Glase, von dem die eine Componente durch eine sehr sorgfältig gearbeitete Stempelführung gegen die andere messbar bewegt werden konnte.<sup>1)</sup> Der Apparat stammt aus der Werkstatt des Hrn. Krille in Leipzig und wurde mir von Hrn. Geheimrath G. Wiede-

<sup>1)</sup> Eine Beschreibung einer ähnlichen Vorrichtung, mit der die von mir benutzte wenigstens im wesentlichen übereinstimmt, findet sich mit schematischer Seitenansicht bei A. Witz, *Cours de manipulations de physique*. Paris 1883 p. 392.

mann gütigst zur Verfügung gestellt, wofür ich hier meinen besten Dank ausspreche.

Die Gläser des Newton'schen Farbglasses haben 50 mm Durchmesser; das obere planconvexe Glas *A* (mit 11 m Krümmungsradius) ist in der Messingfassung *C* befestigt, welche durch drei Zugschrauben *D* und ebensoviele Druckschrauben *E* mit einem kreisförmigen, festen Messingrahmen *F* in Verbindung steht, der durch sechs Messingsäulen getragen wird. Diese Säulen ruhen auf dem Messingringe *G*, der mit dem Träger des Ganzen, dem Gestelle *H* fest verbunden ist. Zwischen den Führungsleisten *JJ* gleitet der Stempel *K*, welcher durch eine kräftige Feder *L*, (in einem Ausschnitt des Trägers *H* befindlich), fortwährend niedergezogen wird. Auf dem geschwärzten Tische *M*, der vom Stempel getragen wird, ist das Planparallelglas *B* aufgekittet. Durch die sechs Stellschrauben *D* und *E* kann die Stellung beider Gläser gegeneinander nach Belieben geändert und die Mitte des durch Reflexion an den Grenzflächen der zwischen *A* und *B* eingeschlossenen Luftschrift entstehenden Interferenzsystems nach jeder Stelle der Platte hingebraucht werden. Die Führung des Stempels war bei dem von mir benutzten Instrumente eine so sichere, dass, wenn die Mitte des Curvensystems bei niedrigen Gangunterschieden an irgend eine Stelle gebracht war, dieselbe ungeändert daselbst verblieb, wenn man zu den höchsten Gangunterschieden überging und dabei die Gläser in einzelnen Fällen bis auf 17 mm voneinander entfernte.

Durch die Spiralfeder wird *K* auf den abgerundeten Kopf der kräftigen, stählernen Mikrometerschraube *N* gedrückt. Diese Schraube *N* bewegt sich in der mit dem Fussgestell des Apparates fest verbundenen Mutter *O* und erhält ausserdem dadurch eine sichere Führung, dass ihr langer Schaft *P* sich durch das gleichfalls mit *H* fest verbundene Lager *Q* bewegt.

Die Drehung dieser Mikrometerschraube durch den Beobachter geschieht mittelst der mit Griffscheibe versehenen Stange *R*, welche den langen Trieb *S* in Bewegung setzt, in den das grosse Kammrad *T* eingreift. Die Ganghöhe der Schraube beträgt einen halben Millimeter. Auf der Vorderfläche des Stempels *K* ist eine Millimetertheilung angebracht.

Durch den Index  $U$  wird die Entfernung der beiden Newton'schen Gläser angezeigt; zugleich werden die ganzen Doppelumdrehungen von  $T$  gezählt. Mit der Schraube  $N$  ist die Scheibe  $V$  fest verbunden, deren Peripherie in hundert gleiche Theile getheilt ist. Durch den in einer Schwalbenschwanzführung leicht beweglichen und vermöge seiner eigenen Schwere fortwährend auf der Scheibe  $V$  gleitenden Index  $W$  kann somit die Entfernung der Interferenzgläser voneinander bis auf  $\frac{1}{200}$  mm genau direct abgelesen, und bis  $\frac{1}{2000}$  mm genau geschätzt werden.

Durch die Fusschrauben  $XX$  kann die Stellung der Interferenzgläser gegen die auffallenden Strahlen beliebig regulirt werden; die Durchbohrung  $Z$  in der Fussplatte  $F$  des Apparates gewährt dem Schraubenschaft  $P$  den nöthigen Spielraum bei Beobachtung von Interferenzen mit sehr hohen Gangunterschieden.

Durch die Interferenz der an der Ober- und Unterfläche der planconvexen Linse reflectirten Strahlen erhält man neben dem zu beobachtenden Curvensystem stets noch ein zweites, ständiges, welches nahezu die Mitte der Interferenzplatte einnimmt. Um von diesem Systeme bei der Beobachtung möglichst wenig gestört zu werden, wurde die Axe der Planconvexlinse nicht genau senkrecht zur Oberfläche des darunter liegenden Planglases gestellt, sondern etwas gegen diese geneigt, sodass die Stelle geringster gegenseitiger Entfernung beider Gläser ausserhalb der Mitte zu liegen kam; dementsprechend lag die Mitte des an der Luftplatte zu Stande gekommenen Curvensystems mehr nach dem Rande des Gesichtsfeldes hin. Ausserdem war stets das Gesichtsfeld bis auf diejenigen Partien abgeblendet, wo die Interferenzringe das Maximum der Deutlichkeit zeigten.

Zur Beleuchtung dieses Interferenzapparates diente der schon bei früherer Gelegenheit benutzte Apparat.<sup>1)</sup> Derselbe sondert homogenes Licht aus, macht die Strahlen untereinander parallel und lässt sie senkrecht auf die Interferenzplatten fallen. Es war nur nöthig, den soeben beschriebenen Interferenzapparat

1) H. Ebert, Wied. Ann. 32. p. 357. 1887. Taf. III Fig. 3.



Fig. 5 an Stelle des früher benutzten, in der Fig. 5 auf Taf. III mit  $F$  bezeichneten Tischchens, welches die Interferenzplatten trug, zu stellen. Bei den unten mitgetheilten Versuchen war übrigens eine prismatische Zerlegung nicht nöthig, um das eintretende Licht hinreichend homogen zu machen. Wenn das Licht der Natriumflamme benutzt wurde, genügte es, an Stelle des Prismensatzes eine 1 cm dicke Schicht einer concentrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kali vor die Hülse  $H$  (vgl. die der früheren Arbeit beigegebene Fig. 3 a. a. O. Taf. III) des Beleuchtungsapparates zu stellen, um die grünen und blauen Strahlen der Bunsenflamme vollständig abzuhalten; in vielen Fällen konnte selbst diese wegbleiben.

Zur Einstellung des Interferenzapparates im Beleuchtungsapparate waren an der Unterfläche des Ringes, welcher die grosse Convexlinse  $W$  trug, zwei dünne Drähte so ausgespannt, dass sie sich genau in der Mitte der Ringöffnung kreuzten. Das Einstellungsverfahren selbst war das folgende: Nachdem der Arm  $P_2$  in eine solche Höhe gebracht worden war, dass die Entfernung der Linse  $W$  von der Mitte der Hypotenusenfläche des totalreflectirenden Prismas  $T$  gleich der Brennweite der ersteren für die benutzte Strahlengattung war, wurde die Linse  $W$  aus ihrem Lager herausgenommen, und von oben her ein Senkel herabgelassen, dessen Schnur an die Endfläche des totalreflectirenden Prismas angedrückt wurde. Der Ring wurde so lange in seiner Horizontalebene bewegt; bis der Durchkreuzungspunkt der Drähte genau an den Faden zu liegen kam. Auf die obere, ebene Fläche der Planconvexlinse des Newton'schen Farbenglases wurde eine Dosenlibelle gestellt, und durch gleichzeitiges Schieben des ganzen Interferenzenapparates und Drehen an den Fusschrauben wurde dem Apparate eine solche Stellung gegeben, dass die bezeichnete Fläche genau horizontal verlief und von der durch das Senkel bezeichneten Verticalen gerade in der Mitte getroffen wurde. Endlich wurde das Diaphragma  $I$  so gestellt, dass seine Oeffnungen stets in die genannte Verticale fielen, damit vom Beobachter so dicht wie möglich an der Endfläche des totalreflectirenden Prismas hin gesehen wurde. Dadurch kamen nur Strahlen zur Verwendung, welche an den äussersten Partien der Hypotenusen-

fläche des Prismas *T* reflectirt wurden, und man näherte sich den zur Erreichung hoher Gangunterschiede nöthigen experimentellen Bedingungen (s. o.) so sehr als möglich<sup>1)</sup>; mit Hülfe des an den Begrenzungsflächen der Linse *W* und der ersten Fläche des Interferenzenapparates entstehenden Spiegelbildes des hellerleuchteten Prismas, welche sich decken müssen, lässt sich controliren; ob die Einstellung unverändert dieselbe geblieben ist.

### B. Hilfsapparate.

Zu den unten beschriebenen Versuchen, bei denen Salzperlen verschieden tief in den Mantel der Flamme eingeführt wurden, ist ein Terquembrenner<sup>2)</sup> benutzt worden, weil bei diesem der schwach bläulich leuchtende Flammenmantel, welcher den heller leuchtenden inneren, grünlichen Kegel umgibt, bedeutend dicker als bei dem gewöhnlichen Bunsenbrenner ist. Dabei war die Flamme 9 cm. der innere Kegel 3 cm hoch; an der breitesten Stelle der Flamme, an welcher die Salzperlen eingeführt wurden, war der Flammendurchmesser 22 mm; der Durchmesser des inneren Kegels in der gleichen Höhe betrug 6 mm, sodass der einzuführenden Salzperle ein Weg von 8 mm von einer Begrenzungsfläche des Flammenmantels zur anderen zur Verfügung stand. Die Perlen wurden durch wiederholtes Eintauchen von Platindrähten in die geschmolzenen Salze erhalten.

Bei den folgenden Versuchen handelte es sich darum, die Salzperlen völlig gleichmässig und immer bis zu messbaren Tiefen in den Flammenmantel einzuführen; damit dies vom Beobachter selbst geschehen konnte, ohne dass er seinen Platz am Ocularende des Interferenzspectrumeters zu verlassen brauchte, wurden die Glasröhrchen mit den Platindrähten von einer in Fig. 4 dargestellten Hebelvorrichtung getragen. Die-

1) Ein vollständig genauer Parallelismus und senkrechtcs Auffallen aller Strahlen ist infolge der sphärischen Abweichung auch hier noch nicht erreicht; gegen die übrig bleibende schwache Divergenz, resp. Convergcnz ist die Abweichung infolge der genannten Neigung beider Interferenzgläser gegeneinander zu vernachlässigen.

2) A. Terquem, Compt. rend. 91. p. 1484. 1880; Beibl. 4. p. 612.

selbe besteht im wesentlichen aus der Stange *AB*, die ihren Drehpunkt in *C* hat und durch die Schnur *AF*, welche sich um die Rolle *F* wickelt, gegen die Feder *E* gezogen wird. Um bei sehr flüchtigen Salzen mehrere Perlen rasch hintereinander untersuchen zu können, trägt dieser Arm eine Rolle *M*, an welche vier Platindrähte gesteckt werden können. Durch den Schnurlauf *N* kann der Beobachter am Ocularende des Apparates dieselbe drehen; ein Echappement mit der Feder *O* sichert die genaue Einstellung der Perlen.

Wo es sich darum handelte, dauernd eine möglichst gleichmässige Färbung der Flammen zu haben, wurde das von mir schon bei einer früheren Gelegenheit<sup>1)</sup> verwendete, von Hrn. Gouy<sup>2)</sup> angegebene Verfahren benutzt, die Salze in bestimmten Mengen Wassers zu lösen, die Salzlösung zu zerstäuben und den feineren Staub derselben der dem Brenner zugeführten Luft beizumischen. Es wurde dementsprechend der frühere Apparat mit nur unbedeutenden Modificationen verwendet. (Aus Versehen sind in der Beschreibung des Apparates zwei falsche, mit den Bezeichnungen in der Figur nicht übereinstimmende Buchstaben stehen geblieben. P. 347, Z. 15 v. o. muss *S* statt  $\sigma$  stehen, und p. 350, Z. 4 v. u. ist *D'* statt *O'* zu lesen.)

In den Fällen, wo die Dampfmenge in der Flamme unter sonst völlig ungeänderten Bedingungen schnell hintereinander gewechselt werden sollte, wurden die zu zerstäubenden Lösungen nicht in das Gefäss gegossen, in dem die Zerstäubung selbst stattfand, und von dort durch den Zerstäuber angesaugt, sondern aus Mariotte'schen Flaschen mit einem kleinen Ueberdruck dem Zerstäuber zugeführt. Dabei waren mittelst eines Dreiweghahnes immer je zwei Flaschen mit verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes mit dem Zerstäuber durch Schläuche verbunden, sodass durch Drehen des Hahnes unmittelbar hintereinander die eine oder andere Lösung mit dem Zerstäuber in Verbindung gesetzt werden konnte. Die Zeit, welche verstrich, ehe sich die Wirkung des Wechsels der Lösungen an der Flamme bemerklich machte, betrug nur wenig mehr als eine Minute, falls nicht allzu concentrirte Lösun-

1) Wied. Ann. 32. p. 345 f. 1887.

2) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) 18. p. 23 f. 1879.

gen verwendet wurden. Es wurde immer die schwächer concentrirte Lösung zuerst zerstäubt; nach jedem Paar von Flaschen wurde eine Flasche mit destillirtem Wasser zum Ausspülen des Apparates eingeschaltet.

Ueber die Art, wie die von dem Apparate in der Minute verbrauchte Gas- und Luftmenge bestimmt wurde, s. w. u.

Wenn zwei Brenner hintereinander benutzt wurden, waren die Zuleitungen erst unmittelbar vor dem Eintritt in die Brenner gegabelt.

### III. Grenzen der Methode.

1. Die durch eine einseitige Linienverbreiterung hervorgerufenen Verschiebungen der Interferenzstreifen können in keinem Falle viel mehr als eine ganze Streifenbreite betragen. Denn treten zu einer hinreichend schmalen Linie Partien von derselben Helligkeit einseitig hinzu, so lagern sich neben die Maxima der schon vorhandenen Interferenzstreifen einseitig neue hinzu. Da sich aber die Helligkeiten an jedem Punkte einfach addiren, so werden die resultirenden Interferenzmaxima die des ursprünglichen Linienelements immer mehr an Helligkeit übertreffen; gleichzeitig rücken die neuen Maxima immer weiter vorwärts, dem Sinne der fortschreitenden Verbreiterung in der Lichtquelle entsprechend. Die Minima werden gleichfalls immer heller und werden dabei immer mehr gegen die neuen Maxima hingeschoben. Dieselben verschwinden vollkommen, wenn die Breite des Spectralbandes eine solche geworden ist, dass bei dem betreffenden Gangunterschiede die Maxima des vorgeschobenen einen Randes gerade wieder auf die Maxima des anderen fallen; denn dann ist die ganze Platte mit gleich hellen Maximis stetig erfüllt. Dies tritt ein, wenn die Randstrahlen einen gerade um eine ganze Wellenlänge verschiedenen Gangunterschied bei der betreffenden Plattendicke besitzen. Die ursprünglichen Minima sind bei diesem Processe über die Plätze der ursprünglichen Maxima hinweg um eine Strecke gewandert, welche genau einer Streifenbreite entspricht. Treten noch neue Linienelemente zu den ursprünglichen hinzu, so addiren sich die durch dieselben im Interferenzbilde hervorgerufenen Helligkeiten zu den schon vorhandenen. Anfangs wird der

dadurch an den Stellen der Maxima hervorgerufene Helligkeitszuwachs unmerklich sein, nur bei weiterer Verbreiterung können relative Minima zwischen den\* sehr stark gehobenen Maximis vorübergehend wieder sichtbar werden. Sie sind sehr verwaschen und undeutlich, verschwinden rasch wieder und lassen kaum mehr eine Verschiebung erkennen. Ist die Differenz der Gangunterschiede für die Randstrahlen erst gleich zwei Wellenlängen geworden, so ist die Gesammthelligkeit des Gesichtsfeldes bereits eine so grosse geworden, dass neue Maxima bei weiter gehender Verbreiterung der Spectrallinie sich\* nicht mehr genügend abheben, um bemerklich zu werden. Messen und die Richtung der Streifenverschiebung wirklich bestimmen, kann man demnach nur so lange, als sich die Wanderung der Minima auf die erste Streifenbreite beschränkt.

In Wirklichkeit lässt sich auch diese Verschiebung um die erste ganze Streifenbreite nicht vollständig mit dem Auge verfolgen, weil unser Auge dunklere Partien in einem hellen Felde nur dann noch erkennt, wenn der relative Helligkeitsunterschied den Werth der Unterschiedsschwelle übersteigt. Ferner haben wir im allgemeinen wohl immer eine zweiseitige, aber nach der einen Seite stärkere Verbreiterung. Dieser Umstand schiebt die Grenzen, bis zu welchen die Streifenverschiebungen verfolgt werden können, noch weiter zurück. Dagegen geht die Verbreiterung einer Linie wohl meist in der Weise vor sich, dass zu den schon vorhandenen Schwingungen Nebenschwingungen treten, deren Amplituden nur allmählich zu bedeutenderen Werthen anwachsen. Infolge dessen tritt das Verschwinden der Interferenzstreifen erst etwas später ein, als es in dem Falle einer Verbreiterung mit durchweg gleichbleibender Intensität geschehen würde.

Die Grenze, bis zu welcher man bei einem gegebenen Gangunterschiede die Verbreiterung einer Linie verfolgen kann, setzt aber der Methode an sich keine Schranken: man braucht nur dünnere Platten anzuwenden, um das Phänomen weiter zu verfolgen. Umgekehrt kann man durch die Anwendung immer dickerer Platten immer frühere Stadien des Verbreiterungsprocesses beobachten.

2. Für das Studium der hohen Interferenzen kommen

hauptsächlich zwei Erscheinungen in Frage: 1. die Fizeau'schen Interferenzcurven gleicher Dicke und 2. die Mascart<sup>1)</sup>-Lummer'schen<sup>2)</sup> Interferenzcurven gleicher Neigung. Bei der erstgenannten Erscheinung kann man wegen der endlichen Grösse der Pupillenöffnung nie das Zusammentreffen in einem Punkte von Strahlen hindern, welche unter verschiedenen Neigungen die Interferenzplatte verlassen und dementsprechend verschiedene Wege in derselben zurückgelegt haben; dadurch erleiden die nach der ersten Art erzeugten Interferenzerscheinungen eine um so grössere Störung, je grösser die benutzten Gangunterschiede sind. Der Einfluss dieser verschiedenen Neigung der an einer Platte von verschiedener Dicke zur Interferenz gelangenden Strahlen einer endlich ausgedehnten Lichtquelle ist zuerst von Verdet<sup>3)</sup>, später von den Herren O. Lummer<sup>4)</sup> und S. Czapski<sup>5)</sup> genauer discutirt worden.

Verdet findet, dass bei einem Gesamtgangunterschiede von  $k$  Wellenlängen der an einer Platte mit dem Brechungsexponenten  $n$  erzeugten Interferenzen, bei senkrechter Incidenz Differenzen in den Gangunterschieden der an einem Punkte der Netzhaut zusammentreffenden Strahlen bis zu:

$$\frac{k\alpha^2}{2n^2} \text{ Wellenlängen}$$

vorkommen können, wenn  $\alpha$  den scheinbaren Radius der Pupillenöffnung des Auges, resp. der vor dasselbe gebrachten kleineren Blendenöffnung ist. Dadurch ist die Höhe des Gangunterschiedes, bei der man noch deutliche Interferenzstreifen beobachten kann, an eine gewisse Grenze gebunden, welche in keiner näheren Beziehung zu der Interferenzfähigkeit des Lichtes an sich steht.

Von einem derartigen störenden Einflusse werden die Interferenzerscheinungen der zweiten Klasse selbst bei sehr hohen Gangunterschieden nicht betroffen. Dieselben empfehlen sich daher scheinbar mehr für die hier in Frage kommenden Zwecke.

1) Mascart, Ann. de chim. et de phys. **23**, p. 116. 1872.

2) O. Lummer, Wied. Ann. **23**, p. 49. 1884.

3) E. Verdet, Wellentheorie des Lichtes; deutsch von K. Exner **1**, p. 72. 1881.

4) O. Lummer, Wied. Ann. **23**, p. 76. 1884.

5) S. Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenk. **5**, p. 149. 1885.

Ihrer Anwendung zum Aufsuchen der mit einer Lichtquelle erreichbaren maximalen Gangunterschiede stehen indessen grosse praktische Schwierigkeiten im Wege; sie erfordert einen hohen Grad von Planparallelität der benutzten Interferenzplatte; benutzt man beispielsweise bei senkrechter Incidenz ein paralleles Strahlenbündel von 12 mm Durchmesser, so darf auf dem benutzten Flächenstück von nur 12 mm Durchmesser die Abweichung von der Planparallelität der Begrenzungsflächen an keiner Stelle eine Bogensekunde erheblich übersteigen.<sup>1)</sup> Beschränkt man aber das Strahlenbündel, so nimmt die Helligkeit und damit die Deutlichkeit der Streifen erheblich ab.<sup>2)</sup> Ausserdem dürfte es wohl nie möglich sein, eine Anordnung so zu treffen, dass eine Platte von variabler Dicke den hier erforderlichen Grad von Planparallelität beibehält (z. B. eine Luftplatte selbst bei der sorgfältigsten Stempelführung). Die Veränderlichkeit des Gangunterschiedes mit der Neigung der Platte gibt hierfür wegen des Auftretens der „neutralen Punkte“ und des engen Zusammenrückens der Streifen namentlich bei den dicken Platten keinen hinreichenden Ersatz. Indess vermag die Methode einzelne werthvolle Beobachtungsdata zu liefern, indem sie z. B. in Fällen, wo die Methode der Curven gleicher Dicke keine Interferenzfähigkeit mehr anzeigt, erkennen lässt, wie sich die Erscheinung unabhängig von störenden Einflüssen der verschieden geneigten Strahlen gestaltet, denen die andere Methode ausgesetzt ist. Dieser störende Einfluss fällt aber in Wirklichkeit überhaupt weit ausserhalb der hier in Frage kommenden Beobachtungsgrenzen. Denn nimmt man an, man könnte die Ringe nur dann noch erkennen, wenn die Differenz der Gangunterschiede an einer Stelle noch nicht oder höchstens den Betrag von 0,3 Wellenlänge erreicht (vgl. o. p. 47), so kann man unter Zugrundelegung dieses Werthes nach der oben (p. 64) citirten Verdet'schen Formel<sup>3)</sup> berech-

1) S. Czapski, l. c. p. 152.

2) O. Lummer, l. c. p. 79.

3) Die von Verdet zunächst nur für eben und parallel begrenzte Platten abgeleitete Formel kann auf die Luftplatte des Newton'schen Farbenglases ohne weiteres angewendet werden, da man jedes Element derselben in erster Näherung als planparallel ansehen kann (vgl. A. Wangerin, Pogg. Ann. 131. p. 497. 1867).

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXIV.

nen, bis zu welchem Gangunterschiede  $k$  man infolge dieser Störung höchstens noch das Auftreten der Interferenzstreifen erwarten kann. Für den von mir benutzten Apparat berechnet sich die durch die Neigung der interferirenden Strahlen bedingte Grenze der maximalen Gangunterschiede alsdann folgendermassen. Die Interferenzplatte liegt 105 mm unter der biconvexen Beleuchtungslinse von der Brennweite 257 mm. Die von jedem Punkte der Platte kommenden Strahlen divergiren nach dem Durchgange durch die Linse so, als ob sie von einem Gegenstande kämen, der:

$$\frac{105 \times 257}{152} = 178 \text{ mm}$$

unter der Linse liegt. In einer Entfernung von 260 mm von der Linse treffen sie auf die Scheibe, welche die Blendenöffnungen enthält. Die Halbmesser der sechs Blenden sind:

Blende Nr. 1: 1,3, 2: 1,0, 3: 0,8, 4: 0,6, 5: 0,4, 6: 0,2 mm.

Die halben Oeffnungswinkel  $\alpha$  der durch diese Blendenöffnungen gelangenden Strahlenbündel sind demnach der Reihe nach (in Bogenmaass) gleich:

$$\frac{1}{337}, \frac{1}{138}, \frac{1}{548}, \frac{1}{730}, \frac{1}{1095} \text{ und } \frac{1}{2190}.$$

Da für die benutzte Luftplatte  $n = 1$  ist, so folgt aus der Gleichung:

$$k\alpha^2 \leq 0,6,$$

für die erreichbaren Maximalgangunterschiede  $k$  bei:

Blende Nr. 1: 68 000, 2: 115 000, 3: 180 000 Wellenlängen  
 „ „ 4: 320 000, 5: 719 000, 6: 2878 000 „

Diese Zahlen beweisen, dass schon von der zweitengsten Blendenöffnung an die durch die verschiedene Neigung der interferirenden Strahlen hervorgerufenen Störungen der Curven gleicher Dicke, bei der getroffenen Anordnung weit über jenen Grenzen liegen, an die man aus anderen Gründen, namentlich wegen der Unhomogenität der Spectrallinien gebunden ist.

3) Geht man zu höheren und immer höheren Gangunterschieden über, so reducirt sich die Fläche der Interferenzgläser, wo die Streifen deutlich erscheinen, immer mehr und mehr. Dabei ist es nicht die Mitte des Interferenzbildes, welche deutlich bleibt, sondern die Stellen grösster Deutlichkeit pflegen sich auf Interferenzringe zurückzuziehen, welche etwa um



8 bis 10 Streifen von der centralen Stelle entfernt liegen. Durch Bewegen der Blendenöffnung kann man diese Partien grösster Deutlichkeit meist auf grössere Strecken hin längs der sichtbaren Streifen verschieben. Beim Uebergange zu kleineren Blendenöffnungen werden die sichtbaren Streifen etwas schärfer, indessen dehnt sich das Sichtbarkeitsgebiet an sich nicht wesentlich aus. Die Abgrenzung des ausgezeichneten Theiles ist nicht scharf, sondern die Streifen gehen ganz allmählich in die diffuse Erhellung der übrigen Partien über.

Für die Erklärung dieser Erscheinung kommt zunächst in Betracht, dass nach den Untersuchungen der Hrn. L. Sohneke und A. Wangerin<sup>1)</sup> die Ringe nur bei genau senkrechter Incidenz wirklich an der oberen Fläche des Newton'schen Farbenglases zu Stande kommen. In jedem anderen Falle liegen sie auf einer Regelfläche dritter Ordnung, welche zwischen den Begrenzungsflächen der Interferenzplatte liegt, und werden gleichzeitig um so undeutlicher, je weiter man sich von der Mitte nach dem Rande hin entfernt, zu je höheren Interferenzen man demnach aufsteigt.

Nun ist die Bedingung senkrechter Betrachtung aber streng immer nur für eine gewisse, durch die Stellung des Diaphragmas mit den Blendenöffnungen bestimmte Partie des Interferenzbildes erfüllt. Bei Berücksichtigung dieses Umstandes, sowie der störenden Einflüsse der unvermeidlichen kleinen Abweichungen der Grenzflächen der Interferenzplatte von der regelmässigen geometrischen Form erklärt sich die beschriebene Erscheinung vollkommen. (Die Ableitung vgl. in der Habilitationsschrift selbst, wo auch gezeigt wird, dass die Zahl der störenden Unregelmässigkeiten der Begrenzungsflächen für einen Punkt des Interferenzbildes mit dem Quadrate der Dicke der Interferenzplatte wächst.)

Hr. Lummer weist auf die Thatsache hin, dass Fizeau an einer Glasplatte von mehr als 12 mm mit einem Gangunterschied von über 60 000 Wellenlängen für mittlere Strahlungsgattungen noch Interferenzstreifen erkennen konnte, was bei einer Luftplatte von 15 mm Dicke, aber nur 50 000 Wellen-

1) L. Sohneke u. A. Wangerin, Wied. Ann. 12. p. 1 u. 201 1881.

längen Gangunterschied nicht mehr möglich war, und fährt dann fort: „Es lässt sich hier schwer entscheiden, welcher Umstand das Ausbleiben der Ringe bewirkt, noch weniger aber daraus ein definitives Urtheil darüber fällen, wie lange die Schwingungsweise eines Aethertheilchens sich constant erhält.“

Da die Zahl der in einer gegebenen Dicke enthaltenen Wellenlängen proportional mit dieser zunimmt, so kann die durch die grössere Dicke (15 mm) der Luftplatte hervorgerufene Störung den Umstand mehr als compensiren, dass in der dünneren Glasplatte die einzelnen Wellen im Verhältnisse von 3 zu 2 kürzer sind. Denn die durch die kleinen Dickenverschiedenheiten an einer Stelle bedingten störenden Verschiedenheiten der Gangunterschiede sind im Falle der Luftplatte procentisch in den entsprechenden Wellenlängen ausgedrückt, grösser als an der Glasplatte, wodurch ein Verschwinden der Interferenzstreifen an ersterer bei viel niedrigeren Gangunterschieden als bei letzterer eintreten muss.

#### IV. Versuche.

1) Ueber die Verbreiterung der Linien farbiger Flammen. Die Untersuchung der Verbreiterung der Spectrallinien unter gewissen äusseren Bedingungen ist eines der Hauptprobleme der Spectralanalyse geworden. Doch wissen wir über die Quantität dieser Verbreiterungen bei bestimmter Abänderung der Bedingungen, unter denen das Leuchten stattfindet, so gut wie noch gar nichts; und doch ist dies nöthig, ehe wir die eigentliche Ursache dieser Verbreiterungen erkennen können. Vor allen Dingen erscheint es wichtig, die ersten Stadien der Verbreiterung und das dabei stattfindende einseitige oder zweiseitige Wachsen der Linien zu verfolgen, Stadien, wo der linienartige Charakter der Linien noch erhalten bleibt. Eine Feststellung der hier auftretenden Verhältnisse ist für die Astrophysik unumgänglich nöthig, da die Anwendung des Doppler'schen Principes zur Bestimmung der Bewegung der Sterne voraussetzt, dass die mittleren Wellenlängen einer Spectrallinie unverändert bleiben.

Im Folgenden ist eine Reihe diesbezüglicher Versuche mitgetheilt, welche mit den Linien leicht flüchtiger Metallsalze an-

gestellt wurden, wie sie durch Einführung von Salzperlen in die nichtleuchtende Flamme eines Gasbrenners erhalten werden. Die Lichtentwicklung ist dabei nicht an allen Stellen der Flamme eine gleich intensive; schiebt man eine Salzperle vom Rande her in den Flammenmantel, so findet plötzlich eine sehr starke Dampfentwicklung statt, der eine sehr starke Steigerung der Helligkeit entspricht. Schon in einem gewöhnlichen Spectroskop ist dabei eine starke Verbreiterung der entsprechenden Linien zu beobachten, die von einem Verwaschenwerden an den Rändern begleitet ist. Zöllner<sup>1)</sup> erkannte mit dem Reversionspectroskop, in dem Falle der minder brechbaren Natriumlinie, J. J. Müller<sup>2)</sup> am Newton'schen Farbenglase für einige andere Fälle, dass diese Verbreiterung keine gleichmässige, sondern eine einseitige nach dem Roth hin gerichtete sei. Da J. J. Müller diese Beobachtungen nicht mehr verfolgt hat, und seine Angaben nach dem früheren nicht einwurfsfrei sind, so habe ich mit dem Interferenzspectrometer die bei der Verbreiterung eintretende Verschiebung der mittleren Wellenlängen für einige Spectrallinien weiter untersucht.

Der allgemeine Gang der Erscheinung war folgender:

So lange die Salzperle den Mantel der Flamme eben nur berührte, war die Helligkeit im Gesichtsfelde eine geringe, die Interferenzstreifen aber traten scharf und deutlich hervor. Wurde die Salzperle tiefer in den Flammenmantel eingeschoben, so stieg die Helligkeit des Gesichtsfeldes, dagegen wurden die Streifen verwaschener, da das Licht dadurch unhomogener geworden war, dass die Linien sich verbreitert hatten. Gleichzeitig verschoben sich die Minima und verschwanden schliesslich bei weiterem Einschieben der Perle an Stellen, wo sie ursprünglich nicht gelegen hatten. Die gegenseitige Entfernung zweier beim Beginne der Sichtbarkeit des Interferenzbildes coincidirenden Streifen im Momente, wo sie verschwanden, wurde in Theilen der Streifenabstände geschätzt, sowie der Sinn der Verschiebung für die einzelnen Salze festgestellt. Die Tiefe, bis zu der die Perlen eingeschoben werden konnten, ehe die Streifen vollständig verschwanden, ist um so grösser, je geringer die

1) F. Zöllner, Pogg. Ann. **142**. p. 110. 1870.

2) J. J. Müller, Pogg. Ann. **150**. p. 86. 1873.

Flüchtigkeit der Salze ist, und je weniger das von ihnen gelieferte Licht dem Unhomogenwerden ausgesetzt ist; sie wurde mit Hülfe der oben beschriebenen Hebelvorrichtung gemessen. Die Stellung der Perle gegenüber dem Flammenmantel bei der Bewegung des Hebels wurde durch besondere Versuche bestimmt und von Zeit zu Zeit controlirt. Schiebt man übrigens die Perle noch tiefer in die Flamme ein, so kommt man bald an Stellen, welche dem inneren, kühleren Kegel nahe liegen, die Dampfentwicklung nimmt wieder ab, die Streifen erscheinen wieder. Bei noch weiterem Vorwärtsschieben führt man die Perle durch den vom Spalt des Apparates abgewendeten Theil des Flammenmantels, und die Vorgänge wiederholen sich. Dadurch erhält man bei der allmählichen Wanderung der Perle durch die Flamme ein abwechselndes Verschwinden und Wiedererscheinen der Interferenzstreifen. Bei ihrem zweiten Wiedererscheinen, wo die Perle sich in dem mittleren Kegel befindet, sind sie nicht so deutlich wie anfangs, weil durch die am Platindraht haftenden Salzpartikelchen die Theile der Flamme, welche der Spaltöffnung unmittelbar gegenüberliegen, immer noch ziemlich stark gefärbt bleiben. Diese Erscheinung erklärt das von J. J. Müller<sup>1)</sup> geschilderte Alterniren der Sichtbarkeit der Interferenzstreifen (vgl. oben p. 48).

Die beobachteten Verschiebungen vollzogen sich bei allen Salzperlen, wenn sie ganz langsam in die Flamme eingeführt wurden, in folgender Weise. Von dem Beginn der Lichtentwicklung an blieb die Lage der Streifen ziemlich constant, bis die Helligkeit schon einen ziemlichen Betrag erreicht hatte. Bei weiter gesteigerter Dampfentwicklung zeigten die Streifen plötzlich sehr starke Bewegungen; es war dann meistens das Maximum der noch verwendbaren Dampfmenge erreicht, so dass bei noch tieferem Einschieben nur noch geringe Verschiebungen beobachtbar waren. Bei der plötzlich eintretenden Verschiebung der Streifensysteme gegeneinander erschien es, namentlich wenn die Verschiebung gerade einen Streifenabstand betrug, als ob überhaupt keine Verschiebung stattgefunden hätte. Bei äusserst vorsichtiger Führung

1) J. J. Müller, Ber. d. Sächs. Ges. der Wissensch. math.-phys. Cl. 23. p. 19. 1872.

des Griffhebels  $H$  (Fig. 4) war es aber möglich, alle Stadien des Processes zu verfolgen und sich von der Stetigkeit der Erscheinung zu überzeugen. Das hier angedeutete plötzliche Anwachsen der Breite einer Spectrallinie, wenn ein Complex gewisser äusserer Bedingungen eben erreicht wird, lässt sich mit ähnlichen von Hrn. Cornu<sup>1)</sup> beobachteten Erscheinungen vergleichen.

Der *Sinn*, nicht aber die Grösse der beobachteten Streifenverschiebungen hat sich als der gleiche erwiesen bei allen untersuchten Spectrallinien. Aus der bei der Vermehrung der Dampfmenge bemerkten Verschiebung der Interferenzstreifen ergibt sich eine Verminderung der mittleren Brechbarkeit der verbreiterten Spectrallinien; es findet also eine stärkere Verbreiterung derselben nach der minder brechbaren Seite hin statt. Dabei ist die Grösse der beobachteten Verschiebung für alle Plattendicken bei derselben Lichtquelle immer nahezu dieselbe. Diese ist vom Gangunterschiede unabhängig und hängt nur von der Art ab, wie die Helligkeit in den Interferenzstreifen vertheilt ist, und wie sich diese Vertheilung bei der Aenderung des Perlenortes verändert, d. h. von den Helligkeitsverhältnissen der einzelnen Elemente der Spectrallinie. Kleinere Schwankungen können daraus entspringen, dass man bei den verschiedenen Platten die Verbreiterung verschieden weit verfolgt, und diese eventuell nicht gleichförmig fortschreitet. Bei einer Beschränkung der Beobachtungen auf wenige Platten ist es daher wichtig, die dünneren Platten zu berücksichtigen; die an ihnen beobachteten Verschiebungen geben eine untere Grenze der wirklich stattgefundenen, welche der Wahrheit am nächsten kommt. Ich habe für eine Reihe von Salzen die Grösse der Verschiebungen bei verschiedenen dicken Platten gemessen.

In der folgenden Zusammenstellung der Einzelergebnisse bezeichnet  $v$  die an den zerschnittenen Interferenzplatten beobachteten Verschiebungen, also das Doppelte der wirklich stattgefundenen, in Theilen der ganzen Streifenabstände. Die Grenzen der Beobachtungen sind durch das Sichtbarwerden der Streifen bei

1) Cornu, Ann. de chim. et de phys. (6) 7. p. 5. 1886.

der geringsten Erhellung des Gesichtsfeldes, und das Verschwinden derselben im Gesichtsfelde bei maximaler Helligkeit gegeben.  $w$  ist in Millimetern der Weg, den die Perle zwischen diesen Grenzen innerhalb der Flamme zurücklegt, und giebt ein Maass für die Homogenität der mit einem bestimmten Salze erhaltenen Flammenfärbung; da die Dampfwicklung vom Rande nach dem Innern zunimmt, so kann man eine einen homogenen leuchtenden Dampf liefernde Perle tiefer in die Flamme hineinschieben, ehe die Streifen verschwinden; wie diese Grösse mit der Flüchtigkeit der Salze zusammenhängt, s. w. u. Der Flammenmantel ist an der benutzten Stelle 8 mm dick; die Angabe  $w = 8$  sagt demnach aus, dass die Tiefe des Mantels nicht ausreichte, um bei dem betreffenden Salze die Streifen zum Verschwinden zu bringen. Die hinter den Plattennummern in Klammern stehenden Zahlen bedeuten den Gangunterschied für die betreffende Strahlengattung in Wellenlängen.

1) Lithium. Die rothe Lithiumlinie ( $\lambda = 670,5 \mu$ ) war im Terquembrenner so hell, dass die Beobachtungen mit derselben besonders sicher waren; dieselbe wurde daher zur Controle der richtigen Lage der beiden Plattenhälften vorzugsweise benutzt. Verwendet wurde das Chlorid und das weniger flüchtige Carbonat mit gleichem Erfolge. Die nach den dickeren Plattenenden gerichtete Bewegung der Interferenzstreifen bei Einschieben der Perlen in die Flamme war bei Platte I und II sehr deutlich. Bei den grösseren Gangunterschieden der Platten III und IV trat das Verschwinden der Streifen ziemlich früh ein, so dass sich die ganze Verschiebung sehr rasch vollzog. (Die Angabe in der früheren Arbeit, dass mit Lithiumlicht die Streifen an Platte III und IV nur schwierig zu erkennen waren, und ähnliche Bemerkungen bei anderen Salzen, stehen mit den erhaltenen Resultaten nicht in Widerspruch. Dort wurden die farbigen Flammen durch zerstäubte Salzlösungen hergestellt, und die Verhältnisse sind daher daselbst ganz andere. Bei der vorliegenden Versuchsanordnung ist bei der ersten Berührung der Perle mit dem Flammensaume die Homogenität des Lichtes eine so grosse, dass bei allen zur Verfügung stehenden Platten Interferenzstreifen sichtbar sind.) Es wurde erhalten:

Platte:	IV	III	II	I
Gangunterschied:	16600	15300	11700	5700
$v$	1,0	0,9	0,9	0,9—1,2

In dem letztgenannten Falle war  $w = 8$ . Durch die Beobachtungen an Platte I ist eine Verschiebung der mittleren Wellenlänge von  $\frac{1}{11100} \lambda$  oder von  $0,06 \mu\mu$  angedeutet; da die Perle dabei durch den ganzen Flammenmantel geschoben wurde, und die Streifen nicht verschwanden, so stellt diese Zahl nicht nur eine untere Grenze der Verschiebung, sondern wahrscheinlich deren absoluten Betrag selbst sehr nahe dar.

2) Thallium. Von den Thalliumsalzen wurde ausschliesslich das Chlorid verwendet. Dasselbe giebt ein sehr homogenes Licht, die Streifen sind scharf, nur erschwert die grosse Flüchtigkeit des Salzes die Beobachtungen. Bringt man die Perle nur wenig tief in die Flamme, so tritt plötzlich ein lebhaftes Aufflammen ein, und die gesammte Salzmenge ist meist schon verdampft, ehe das Auge Zeit gehabt hat, die Streifenlage zu erkennen. Eine Bestimmung der Tiefe, bis zu welcher die Perle eingeführt werden kann, ehe die Streifen verschwinden, ist daher mit grossen Unsicherheiten verknüpft: bei Platte II wurde  $w = 3,5$  gefunden. Trotz dieser Schwierigkeit stimmen die verschiedenen, bei den einzelnen Platten erhaltenen Zahlen ziemlich gut untereinander überein:

Platte:	V	IV	III	II	I
Gangunterschied:	27800	20900	19200	14700	7200
$v$	0,6	0,6	0,7	0,5	0,7

Durch die an der dünnsten Platte gemachten Beobachtungen wird für die untere Grenze der wirklichen Aenderung der mittleren Wellenlänge  $\frac{1}{20600} \lambda$  oder  $0,026 \mu\mu$  gefunden.

3) Kalium. Wiewohl für die Strahlengattungen der beiden Kaliumlinien ( $\lambda = 768,5$  und  $404,4 \mu\mu$ ), die den Enden des sichtbaren Spectrums sehr nahe liegen, das Auge sehr wenig empfindlich ist, so konnte das Licht derselben dennoch für den vorliegenden Zweck verwendet werden, wenn möglichst grosse Perlen aus Chlorkalium benutzt wurden. Die Resultate sind freilich etwas weniger sicher, als bei den anderen Salzen.

An Platte I (4947) wurde  $v = 0,6$  für die rothe Linie erhalten; für die violette Linie konnten an derselben Platte

die Streifen ebenfalls, wenn auch schwieriger, beobachtet werden. Hier konnte eine Verschiebung in demselben Sinne wie in allen anderen Fällen constatirt, aber nicht gemessen werden. Dabei schien es, als wenn die Streifen bei der violetten Linie sich rascher verschöben, als bei der rothen.

Die Bestimmung an der rothen Linie lässt auf eine Wellenlängenänderung von  $\frac{1}{16490}$  Wellenlänge oder  $0,046 \mu\mu$  schliessen.

4) Strontium. Die dem Strontium charakteristische rothe Flammenfärbung wurde am besten erhalten, wenn man die Hauptmasse der an den Platindraht geschmolzenen Perle des Chlorids erst abtropfen liess und nur die am Drahte noch haftenden Spuren benutzte (bei grossen Massen färbt die Perle gelb, wie die Natriumsalze). Die blaue, dem Metalle zukommende Linie ( $\lambda = 460,4 \mu\mu$ ), gab deutliche Streifen, an denen Verschiebungen in demselben Sinne wie bei den anderen Linien gefunden wurden.  $v$  wurde an Platte I (8300) etwa zu 0,7 geschätzt, was auf eine Wellenlängenänderung der Linie um mehr als  $\frac{1}{23700}$  des eigenen Betrages oder um  $0,019 \mu\mu$  deutet. Die quantitative Bestimmung ist indessen nicht ganz sicher; das Auge ermüdet auffallend rasch für das grelle, blaue Licht dieser Linie.

5) Natrium. Ziemlich verwickelt sind die Verhältnisse beim Natrium, bei dem man zwei dicht bei einander stehende Linien hat, deren Interferenzsysteme sich übereinander lagern. Aus der bei einem einzigen Gangunterschiede beobachteten Verschiebung allein kann man noch nicht auf die Art, wie dieselbe zu Stande gekommen ist, mit Sicherheit schliessen. Denn eine Verschiebung in dem resultirenden Interferenzsysteme kann ebensowohl durch Aenderungen der Helligkeitsverhältnisse allein, wie durch wirkliche einseitige Verbreiterung der einen oder anderen Componente, oder endlich durch das Zusammenwirken beider Momente hervorgerufen werden. Bei gewissen Lagen der einzelnen Streifen der beiden Systeme gegeneinander kann dadurch unter Umständen sogar eine Streifenverschiebung resultiren, welche der, welche bei anderen Lagen eintritt, gerade entgegengesetzt verläuft.

Ueber den speciellen Verlauf der Verbreiterung der Natriumlinien und die dabei auftretenden Veränderungen der



mittleren Brechbarkeit liegen bisher nur vereinzelte Beobachtungen vor. Zöllner<sup>1)</sup> machte zuerst darauf aufmerksam, dass die brechbarere Natriumlinie stets heller als die minder brechbare ist und sich immer stärker als die minder brechbare verbreitert. Ferner constatirte er an der minder brechbaren Componente eine schwache asymmetrische Verbreiterung, welche die Mitte der Spectrallinie nach dem Roth hin verschob; eine derartige Verschiebung der Mitte bei der Verbreiterung konnte an der brechbareren Componente nicht bemerkt werden. Dass die Linie  $D_2$  im Sonnenspectrum dunkler ist als  $D_1$ , und vor allen Dingen, dass sie zu gewissen Zeiten auffallend viel dunkler und breiter als diese wird, kommt hier nicht in Betracht, weil nach Thollon<sup>2)</sup> bei der Linie  $D_2$  sich auf eine Linie solaren Ursprungs eine atmosphärische legt. Hr. W. Dietrich<sup>3)</sup> hat für das Verhältniss der optischen Helligkeit der brechbareren Natriumlinie zu der der minder brechbaren Componente 1,60 gefunden. Ferner fand Hr. F. Kurlbaum<sup>4)</sup>, als er das Sonnenlicht durch sehr grosse Natriumdampfmengen schickte, dass in dem Spectrum 5. Ordnung eines Rowland'schen Gitters sich der Kern von  $D_2$  bei starker Verbreiterung nach dem Violett, der von  $D_1$  nach dem Roth hin verschob. Es verhält sich hiernach die eine dieser Linien anders als alle anderen von mir beobachteten, da aber hierbei die Linien so stark verbreitert waren, dass die Ränder derselben sich beinahe berührten, so ist es fraglich, ob diese Verhältnisse mit den von mir untersuchten vergleichbar sind.

Im Folgenden sind zunächst die mit Chlornatrium an verschiedenen Platten angestellten Versuche zusammengestellt. Es wurde gefunden für die Platte:

V (25200)  $v = +1,4$ , IV (18900)  $v = -0,3$ , III (17400)  $v = +1,1$ ,  
II (13400)  $v = +1,0-1,5$ , I (6500)  $v = +1,2-1,5$ .

Dabei bedeutet +, resp. —, dass die Verschiebung der

1) Fr. Zöllner, Pogg. Ann. **142**, p. 110. 1871.

2) Thollon, Bull. Astronom. **3**, p. 330. 1886.

3) W. Dietrich, Wied. Ann. **12**, p. 519. 1881.

4) Kurlbaum, Wied. Ann. **33**, p. 168. 1888.

Streifen nach dem dickeren, resp. dünneren Plattenende bei tieferem Einschieben der Perle hin erfolgte.

Aus den Beobachtungen an einer ganz dünnen Platte ( $d = 0,131$  mm Gangunterschied etwa  $670 \lambda$ ), welche die Streifen sehr deutlich bei jeder Lage der Perle in der Flamme zeigte, ergab sich nur eine äusserst geringe Verschiebung von höchstens  $\frac{1}{10}$  Streifenbreite. Danach ändert sich die mittlere Wellenlänge in der Flamme um höchstens  $\frac{1}{13100}$  oder um  $0,044 \mu$ .

Die bei den verschiedenen Platten gefundenen voneinander abweichenden Werthe, vor allem der eine negative, erfordern eine nähere Discussion.

Wegen des grössten Gangunterschiedes kommen die Einzelheiten der Erscheinung an der Platte V am deutlichsten zum Ausdruck. Die Streifen sind bei den geringsten Dampfmenngen äusserst scharf; wenn die Perle vorsichtig tiefer in die Flamme geschoben wird, so tritt plötzlich ein Springen ein, die Interferenzstreifen verschwinden für einen Moment und stellen sich nachher wieder ein, doch so, dass eine Verschiebung von mehr als einer Streifenbreite stattgefunden hat; man erkennt dies aus dem Sinne, in welchem sie sich im Momente ihres Verschwindens und Wiedererscheinens bewegen. Wird die Dampfmenge weiter gesteigert, so zeigt sich vor dem Unsichtbarwerden noch eine geringe Verschiebung. Die den beiden Na-Linien entsprechenden Streifensysteme gehen also einmal über einander hin.

Berechnen wir nun die Lage der Streifen in beiden Interferenzsystemen beim Beginne ihrer Sichtbarkeit. Bei der Erklärung dieser Erscheinungen ist zu berücksichtigen, dass die Linie  $\text{Na}_2$  heller ist als  $\text{Na}_1$ ; wir wollen die Annahme machen, dass das Helligkeitsverhältniss stets 1,6 bleibt (s. o.); wir nehmen ferner an, dass die  $\text{Na}_1$ -Linie sich stärker nach dem Roth hin verbreitert, die  $\text{Na}_2$ -Linie dagegen nach beiden Seiten gleichmässig.

Die Platte V hat eine solche Dicke, dass für das Natriumlicht ( $\lambda = 589,2$ ) Interferenzstreifen mit ca.  $25160 \lambda$  Gangunterschied entstehen. Nach je  $490,8 \lambda$  Gangunterschied fallen die Maxima der einen Linie ( $\lambda = 588,9$ ) auf die Minima der anderen ( $\lambda = 589,5$ ). Nach je  $981,6 \lambda$  Gangunterschied fallen

Maxima auf Maxima, Minima auf Minima, das Phänomen ist am deutlichsten. Der nächst niedrigere Gangunterschied, von dem von der Platte V gegebenen aus, bei dem dies eintritt, ist der, wo der 24737. Interferenzstreifen der  $\text{Na}_2$ -Linie auf den 24722. der  $\text{Na}_1$ -Linie fällt. Die Maxima von  $\text{Na}_1$  fallen genau zwischen die von  $\text{Na}_2$  bei dem Gangunterschiede 25031  $\lambda$ , und das nächst höhere Maximum liegt bei 25522  $\lambda$  Gangunterschied. Der durch die Platte V gegebene Gangunterschied liegt so zwischen diesen beiden Stellen maximaler Intensität, dass er um ca. 624 Wellenlängen über dem unteren Punkte, um ca. 358  $\lambda_m$  unter dem oberen Punkte und um 133  $\lambda_m$  über der Mitte liegt. Da 982  $\lambda_m$  einem Vorrücken der Streifen von  $\text{Na}_1$  um eine ganze Streifenbreite gegen die von  $\text{Na}_2$  entspricht, so liegen bei der benutzten Platte in dem resultirenden Interferenzbilde die Maxima von  $D_1$  um etwa 0,6 Streifenbreite vor den Maximis der  $D_2$ -Linie nach dem dickeren Ende der Platte zu. Da die Maxima von  $\text{Na}_2$  1,6 mal so hell als diejenigen der  $\text{Na}_1$ -Linie sind, so erkennt man, dass eine asymmetrische Verbreiterung von  $\text{Na}_1$  nach dem Roth hin die Minima nach dem dickeren Plattenende hin verschiebt; bei einer Verschiebung der Mitte der Spectrallinie um  $\frac{1}{50000} \lambda_m$  (wo die Maxima des vorgeschobenen Randes gerade wieder auf die ursprünglichen Maxima fallen) fallen dabei die Minima wieder an den alten Ort, sind vorher aber einmal über die Maxima von  $\text{Na}_2$  hinweggegangen (s. o.). Bei weiter gesteigerter Verbreiterung erreicht der relativ geringe Helligkeitsunterschied an Stellen der Maxima und Minima im Vergleiche zur Gesamthelligkeit bald die physiologische Grenze der Wahrnehmbarkeit. Bei der Entwicklung wurde angenommen, dass sich die Mitte von  $\text{Na}_2$  bei der Verbreiterung nicht wesentlich verschiebt; jedenfalls kann sich die Mitte von  $\text{Na}_2$  nicht in dem gleichen Maasse wie die von  $\text{Na}_1$  verschoben haben, und vor allem nicht nach der entgegengesetzten Seite, weil sonst die beobachteten Erscheinungen ganz andere gewesen wären.

Die negative Verschiebung bei Platte IV erklärt sich folgendermassen. Platte IV giebt bei Natriumlicht Gangunterschiede von ca. 18940  $\lambda$ ; bei 18650  $\lambda$  Gangunterschied liegen die Maxima von  $\text{Na}_1$  und  $\text{Na}_2$  übereinander, die Maxima von

$\text{Na}_1$  sind denen von  $\text{Na}_2$  auf der Platte also um  $\frac{200}{952}$  oder rund 0,3 Streifenbreite voraus. Die aus der Uebereinanderlagerung beider Systeme resultirenden Minima liegen demnach näher an den Seiten der Maxima von  $\text{Na}_2$ , welche nach der dünneren Seite der Platte hin liegen. Beginnt die Verbreiterung, so kann im allerersten Moment durch die Verbreiterung von  $\text{Na}_1$  nach dem Roth hin eine minimale Verschiebung der Minima nach dem dickeren Plattenende hin erfolgen. Diese ist aber noch nicht sicher bemerkbar, weil bei den ersten Anfängen der Lichtentwicklung das Gesichtsfeld überhaupt noch zu dunkel ist, als dass man Streifen sicher erkennen könnte. (Einige mal glaube ich übrigens diese anfängliche Verschiebung in positivem Sinne an der in Rede stehenden Platte bemerkt zu haben). Sowie die Dampfmenge grösser wird, verbreitert sich  $\text{Na}_2$ , und zwar stärker als  $\text{Na}_1$ , und schiebt dadurch die Minima in negativem Sinne zurück. Sehr bald tritt ganzliches Verschwinden der Streifen ein; damit die Streifen wieder sichtbar werden sollen, müsste sich die  $\text{Na}_1$ -Linie weit stärker verbreitern, als einer Wanderung der Maxima der Randstrahlen um eine ganze Streifenbreite entspricht; dann ist aber die Gesammthelligkeit schon zu gross geworden, als dass sich Streifen noch mit der nöthigen Deutlichkeit abheben könnten, sie treten daher nicht wieder auf. Bei den übrigen Platten, welche hier benutzt wurden, liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei Platte V, wie die folgende Zusammenstellung zeigt. Daher die entsprechenden Resultate.

	Platte	I	II	III
Gangunterschied . . . . .		6480 $\lambda$	13350	17420
Vorhergehende ganze Periode . . . . .		5890	12761	16687
Differenz . . . . .		590	589	733
Die Maxima von $\text{Na}_1$ sind denen von $\text{Na}_2$				
voraus um Streifenbreiten . . . . .		0,7	0,6	0,7

Die hier angestellten Betrachtungen werden qualitativ durch Versuche an den Newton'schen Gläsern bestätigt. Bei ihnen besteht die positive Streifenverschiebung in einer Bewegung nach dem Rande zu, die negative in einer solchen nach der Mitte hin. Wenn nun einmal die Entfernungen der beiden Interferenzgläser so gewählt wurden, dass die entsprechenden Gangunter-

schiede um etwa 200 bis 400 Wellenlängen unter denen einer gewissen ganzen Anzahl von Interferenzperioden lag, das andere mal so, dass sie um ebensoviel über diesen Perioden lagen, so konnte man nach Belieben bald Verschiebungen in den einen, bald im anderen Sinne hervorrufen. Da hierbei aber die Streifen mit einem Faden verglichen werden müssen, so eignen sich diese Versuche aus den früher auseinander gesetzten Gründen nicht zu quantitativen Messungen.

Die oben gemachten Annahmen über die Art der Verbreiterung der beiden Natriumlinie, welche die beobachteten Phänomene vollkommen erklären, stimmen vollständig mit der von Zöllner direct beobachteten Erscheinung überein. Die  $\text{Na}_1$ -Linie verbreitert sich nach der Seite der grösseren Wellenlängen stärker als nach der anderen, die hellere  $\text{Na}_2$ -Linie verbreitert sich im wesentlichen gleich stark nach beiden Richtungen, aber stärker als die minder brechbare  $\text{Na}_1$ -Linie.

Die Grösse der Verschiebung ist bei verschiedenen Salzen desselben Metalles unter denselben Bedingungen der Lichtentwicklung im allgemeinen nicht gleich gross. Die Abweichungen sind indess gering, wie dies die folgende Zusammenstellung der Verschiebungen zeigt, die sich an Platte II bei einer Reihe von Natriumsalzen ergeben haben; bei jedem Salze sind die aus mehreren Versuchen gewonnenen Werthe für  $w$  beigefügt:

	$v$	$w$		$v$	$w$
Chlornatrium . . .	+1,0—1,5	3,0	Natriumborat . . .	1,4	5,5
Jodnatrium . . .	1,5	1,5	" sulfat . . .	1,1	8,0
Aetznatron . . .	1,4	8,0	( " hyposulfit) . .	1,3	3,0
Natriumphosphat .	1,2—1,4	8,0	( " nitrat) . . .	1,2	2,5
" carbonat . . .	1,3—1,5	5,0	( " chlorat) . . .	0,9	2,0
" bicarbonat . .	1,1	8,0	" silicat . . .	1,1	8,0

Bei den eingeklammerten Salzen fand eine Zersetzung unter lebhafter Lichtentwicklung schon in geringer Tiefe statt; dadurch ist der Werth für  $w$  klein ausgefallen.

2) Die Ursache der Verbreiterung. Die Ursache, welcher bei den vorgenommenen Aenderungen des Perlenortes in der Flamme die beobachteten Veränderungen der mittleren Brechbarkeit der Spectrallinien hauptsächlich zuzu-

schreiben sind, ergibt sich aus folgenden Erörterungen. Man kann zwischen Einflüssen, die sich primär ändern, und solchen unterscheiden, die sich nur als Folge der ersteren geltend machen, also secundärer Natur sind.

Mit dem Ort der Salzperle ändert man:

a) primär:

1) die Dicke der strahlenden Schicht. Die in der Flamme sich entwickelnden Dämpfe werden durch Convectionsströme von ihrem Ursprunge nach entfernteren Partien geführt; die grössere oder geringere Verbreitung der Dämpfe ist demnach verschieden, je nach der verschiedenen Entfernung der Perle von den Grenzschichten. 2) die Temperatur, entsprechend der der einzelnen Theilen der Flamme. 3) die Dampfdichte, d. h. die in der Volumeneinheit enthaltene Dampfmenge, und damit die Zahl der in der Zeiteinheit stattfindenden Zusammenstösse gleichartiger Moleküle. 4) die Art und Energie eventueller chemischer Processe, die sich bei den verschiedenen Salzen in der Flamme abspielen. Die Lebhaftigkeit derselben ist nach dem Mischungsverhältnisse der zur Verbrennung gelangenden Gase eine sehr verschiedene. Dieses aber variirt vom äusseren Saume der Flamme nach dem Inneren des Flammenmantels zu, und von diesem wieder nach dem inneren Kegel hin.

b) secundär: die Helligkeit, welche bedingt ist durch die sämmtlichen unter a) zusammengestellten Momente.

Durch eine besondere Versuchsreihe habe ich<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass der zuletzt genannte Einfluss der veränderten Helligkeit für sich allein keine Veränderung der Wellenlänge der Spectrallinien hervorruft. Wir können uns demnach hier auf die Untersuchung der primären Einflüsse beschränken.

Folgendes sind die Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe:

1) *Einfluss der Dicke der strahlenden Schicht.* Der Einfluss der vermehrten Dicke der strahlenden Schicht beim Hineinschieben einer Perle in die Flamme ist in so fern begrenzt, als die Dicke des Flammenmantels im Maximum nur 8 mm be-

1) H. Ebert, Wied. Ann. 32. p. 337. 1887.

trug. Dass Aenderungen der Schichtendicke innerhalb dieser Grenzen allein eine Aenderung der mittleren Brechbarkeit der Spectrallinien nicht hervorrufen können, zeigten folgende Versuche.

Zwei Flammen wurden hintereinander vor dem Spalt des Spectralapparates aufgestellt; dieselben wurden in der früher angegebenen Weise durch Zerstäuben von Salzlösungen mit zwei vollständig identischen, gläsernen Brennern gefärbt. Dadurch war eine völlig gleichmässige und constante Lichtentwicklung gesichert. Wurde eine nicht allzu starke Salzlösung (bei den Natriumsalzen am besten 1:100 molecular) angewendet, so ist bei Belichtung mit beiden Flammen die Helligkeit stark vermehrt, die Homogenität des Lichtes aber immer noch eine solche dass die Interferenzstreifen deutlich zu sehen sind. Man benutzt alsdann eine leuchtende Schicht, welche die vierfache Dicke der bei den Beobachtungen über Streifenverschiebung verwendeten besitzt, weil die Mäntel der Flammen ringsum von den färbenden Salzpartikelchen vollständig erfüllt sind. Durch Verschieben und Zurückziehen einer Blechtafel wurde das Licht der zweiten Flamme abwechselnd abgeblendet und zugelassen, und dadurch die Schichtendicke abwechselnd auf die Grösse 2 und 4 gebracht, die Dicke des Flammenmantels gleich 1 gesetzt. Dabei war nie die geringste Verschiebung der Interferenzstreifen zu bemerken. Durch die Aenderung der Helligkeit wurde zwar das Aussehen der Streifen wesentlich geändert, indem dieselben bei der grösseren Helligkeit der Schichtendicke 4 viel verwaschener erschienen, als bei Anwendung nur einer einzigen Flamme, da im ersteren Falle viel mehr von den schwächeren Randpartien der Spectrallinien über die Empfindungsschwelle treten. Dagegen blieben die Mitten zweier in gegenseitige Verlängerung gebrachter, dunkler Streifen vollkommen in ihrer gegenseitigen Lage. Demnach kommt bei den vorliegenden Aenderungen der Helligkeit infolge der wechselnden Schichtendicken die asymmetrische Gestalt der Helligkeitscurven, wie sie den einzelnen Spectrallinien entsprechen, ebenso wenig in Betracht, wie bei einer indirecten Schwächung des ausgesandten Lichtes auf der Bahn, was früher nachgewiesen wurde. Jedenfalls ist der Helligkeitsabfall der Spec-

trallinien, so lange dieselben noch ihren linienartigen Charakter behalten, ein sehr steiler, und die Verschiedenheit ihrer beiderseitigen Randpartien unmerklich.

Um die Zahl der den Collimator durchsetzenden Strahlen noch weiter zu steigern, ohne an den Lichtquellen selbst irgend eine Veränderung vorzunehmen, wurde hinter den Flammen ein Hohlspiegel von 27 cm Krümmungsradius und 15 cm Durchmesser so aufgestellt, dass sein Krümmungsmittelpunkt zwischen den beiden Flammen lag, und seine Axe mit der des Collimators zusammenfiel. Die Einstellung geschah in der von Hrn. Gouy angegebenen Weise<sup>1)</sup>. Sieht man von den schwachen Absorptionen der Strahlen in der Flamme selbst ab, so kann man auf diese Weise die achtfache Dicke benutzen. Dabei sind die Streifen ziemlich stark verwaschen, sodass eine weitere Steigerung der Schichtendicke unvortheilhaft sein würde. Bei der successiven Benutzung der Dicken 8, 4, 2 und umgekehrt durch Zwischenhalten einer Blende an verschiedenen Stellen wurde auch hier niemals eine Streifenverschiebung bemerkt.

Wie folgerichtig demnach auch die von Zöllner<sup>2)</sup> aus der Art der Kirchhoff'schen Funktion gezogenen Consequenzen bezüglich der Abhängigkeit der Strahlungen der Randpartien einer isolirten Spectrallinie von der Dicke der leuchtenden Schicht im allgemeinen sind, auf die vorliegenden Fälle dürften sie keine Anwendung finden; jedenfalls sind die hier in Anwendung kommenden Dickenänderungen nicht im Stande, die beobachteten asymmetrischen Verbreiterungen zu erklären.

2) *Einfluss der Temperatur.* Nach den Versuchen von Hrn. Rossetti<sup>3)</sup> ist die Temperatur in derselben Schicht der Flamme eines Bunsen'schen Brenners nahezu dieselbe, dagegen zeigt sich, dass die Temperatur der Flamme in ihren verschiedenen Schichten sehr verschieden ist. So ist nach Hrn. Rossetti für eine Flamme, bei welcher 1 Liter Gas mit 3 Litern Luft verbrennt, die Temperatur an der Spitze 1116°, am äusseren

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) 18. p. 44. 1879.

2) Fr. Zöllner, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wissensch. math.-phys. Cl. 1870. p. 233.

3) Fr. Rossetti, Gazz. chimica It. 7. p. 422. 1877; Beibl. 1. p. 615. 1877 u. Atti del Ist. Ven. (5) 4. p. 1. 1878; Beibl. 2. p. 333. 1878.



Mantel in Höhe der Spitze des inneren Kegels  $1070^{\circ}$ , an der Basis des inneren Kegels dagegen nur  $240^{\circ}$ . Bei Veränderung der Perlenlage ist demnach die Aenderung der Temperaturen nicht unbeträchtlich. Um den Einfluss der Temperatur auf die Lage der Interferenzstreifen zu prüfen, wurde bei den nach der Zerstäubungsmethode erzeugten homogenen Flammen einmal die Gasmenge bei unverändertem Luftzutritte, dann die Luftmenge bei demselben Gasquantum, welches verbrannt wurde, endlich beides in so weiten Grenzen verändert, als es die zum Zustandekommen einer nicht leuchtenden Flamme nöthigen Bedingungen überhaupt gestatteten.

Der Gaszufluss wurde so regulirt, dass das unmittelbar vor dem Brenner eingeschaltete Wassermanometer constant 22 mm Wasserdruck anzeigte; die dadurch pro Minute in den Brenner eingeführte Gasmenge war die bei allen Versuchen gewöhnlich benutzte; die zugeführte Luft stand unter dem constanten Drucke von 147 cm Wasser. Durch Einleiten des Gasluftgemisches von dem Brenner in ein Gasometer von bekanntem Volumen (wobei dafür gesorgt war, dass das austretende Gasgemisch nur einen Druck gleich dem der äusseren Atmosphäre zu überwinden hatte), wurde festgestellt, dass in jeder Minute 2,1 Liter Gemisch durch den Brenner hindurchgingen; durch gesonderte Bestimmung der Gas- und Luftmenge wurde das den obigen Drucken entsprechende Mischungsverhältniss zu 1:3 bestimmt.

Mit dem Gasdruck wurde nun einerseits bis zu 33 mm aufwärts, andererseits bis zu 17 mm abwärts gegangen. Dabei erlitt die Helligkeit, Grösse und der ganze Charakter der Flamme sehr starke Veränderungen, nichtsdestoweniger blieb die Lage der Streifen in dem Interferenzbilde ungeändert.

In einer anderen Versuchsreihe wurde der Druck der Luft von 147 cm successive bis auf 86 cm bei constantem Gaszufluss herabgesetzt; auch hier war keine Streifenverschiebung zu beobachten. Endlich wurde gleichzeitig der Luft- und Gaszufluss innerhalb der genannten Grenzen mit demselben Erfolge verändert.

Die Temperatur einer Flamme hängt von der Vollständigkeit der sich in ihr abspielenden Verbrennungsprocesse ab; diese ändern sich aber mit dem Mischungs-

verhältnisse von Luft und Gas sehr wesentlich. So fand Rossetti bei dem Verbrennen eines Gasgemisches von 1 Raumtheil Luft und 1 Raumtheil Gas die Temperatur der Flammenspitze gleich  $1150^{\circ}$ , bei einem Gemisch von 1 Theil Gas und 4 Theilen Luft nur gleich  $930^{\circ}$ , die Temperatur hatte sich demnach nahezu in dem Verhältnisse von 4 zu 3 geändert. Daher ist anzunehmen, dass auch bei den genannten Versuchen die Flammentemperatur innerhalb so weiter Grenzen verändert wurde, um mit den Temperaturverschiedenheiten an verschiedenen Stellen derselben Flamme bei gleichem Mischungsverhältnisse wenigstens angenähert vergleichbar zu sein.

Das hier gefundene Resultat steht scheinbar mit den Versuchen des Hrn. Fievez<sup>1)</sup>, wonach eine Temperaturerhöhung allein schon eine starke Verbreiterung der Linien hervorzurufen vernag, in Widerspruch, da mit Rücksicht auf die sicher vorhandene Asymmetrie einer grossen Anzahl von Spectrallinien eine einseitige Verbreiterung und die dieser entsprechenden Wirkungen auf das Interferenzbild zu erwarten ist. Da indess Hr. Fievez starke electriche Entladungen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen angewandt hat, so sind die Versuche nicht vergleichbar.

Entsprechend der Höhe der Gangunterschiede, bis zu welcher ich diese Constanz der Streifenlage beobachten konnte bei den erwähnten Aenderungen an der Flamme, glaube ich für die Versuchsgrenzen den Satz aussprechen zu können: Solange Spectrallinien, welche sich infolge von Temperaturerhöhungen zu verbreitern anfangen, eine gewisse Breite noch nicht überschritten haben, ist ihre mittlere Brechbarkeit fast bis auf Milliontel des eigenen Betrages eine Constante.

Dass sich bei den soeben beschriebenen Versuchen die in der Flamme enthaltene Dampfmenge nicht sehr wesentlich geändert hat, zeigt folgende Ueberlegung.

Die von der Volumeneinheit Luft aus dem Zerstäuber-gefässe mitgeführte und in den Brenner gebrachte Menge der zerstäubten Salzlösung ist bis zu einem gewissen Grade un-

1) Ch. Fievez, Bull. de l'Ac. Belg. (3) 7. p. 147. 1884.

abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die Luft dem Brenner zuströmt. Bezeichnet man mit  $\gamma$  die von der Volumeneinheit fortgeführte Gewichtsmenge der zerstäubten Lösung, so ist bei einem Verbrauche von  $V$  Volumeneinheiten Luft in der Zeiteinheit die dem Brenner zugeführte und daselbst zur Verdampfung gebrachte Salzmenge proportional mit  $V\gamma$ , etwa gleich  $kV\gamma$ , wo der Factor  $k$  durch die Concentration der Salzlösung bestimmt ist. Beträgt der gleichzeitige Gasverbrauch  $G$  Volumeneinheiten, so kommen in jeder Volumeneinheit des brennenden Gemisches  $kV\gamma/(V+G)$  Gewichtstheile Salz in der Zeiteinheit zur Verdampfung. Aendert man den Luft- und Gasdruck in irgend einer Weise, sodass die entsprechenden Mengen  $V'$  und  $G'$  werden, so ist die Dampfmenge in der Volumeneinheit der Flammen gegeben durch  $kV'\gamma/(V'+G')$ , die Dampfmenen haben sich also in dem Verhältnisse von  $V(V'+G')/V'(V+G)$  geändert, d. h. in dem Verhältnisse  $(1+G'/V)/(1+G/V)$ . Für die normalen Druckbedingungen (22 mm, resp. 147 cm) war  $G/V = 1/3$ . Die durch den Brenner geflossenen Mengen sind den Wurzeln aus den Drucken proportional, die den beiden extremsten Fällen entsprechenden Werthe von  $G'/V'$  sind demnach resp. gleich:

$$\frac{\sqrt{33}}{\sqrt{22}} : \frac{\sqrt{86}}{\sqrt{147}} \quad \text{und} \quad \frac{\sqrt{17}}{\sqrt{22}} : \frac{\sqrt{147}}{\sqrt{147}},$$

oder rund gleich  $8/5$ , bzw.  $4/5$ . Bei den Aenderungen von Luft- und Gaszufluss innerhalb der oben angeführten Grenzen ist demnach die in der Volumeneinheit der Flamme enthaltene Dampfmenge im Maximum im Verhältnisse 13:9 geändert worden. Die folgenden Untersuchungen zeigen aber, dass eine Aenderung der Dampfmenge innerhalb dieser Grenzen durchaus noch nicht merklich werden kann.

3) *Einfluss der Dampfmenge in der Volumeneinheit.* Dieser wurde in der Weise geprüft, dass durch die oben erwähnte Anordnung unmittelbar hintereinander zwei in der Concentration möglichst verschiedene Salzlösungen zerstäubt wurden. Durch Versuche wurden zunächst die stärksten Concentrationen ermittelt, bei denen die Interferenzstreifen bei dem durch die Platte gegebenen Gangunterschied eben noch sichtbar blieben;

die entsprechende Dampfmenge war dabei sehr gross, die Flammenfärbung sehr intensiv. Die untere Grenze war durch die schwächste Concentration gegeben, welche bei vorher sorgfältig durch Ausspülen des Apparates mit Wasser gereinigter Flamme eben noch die Streifen erkennen liess.

Wenn dann durch Umschalten des Dreiweghahnes, durch welchen die Lösungen dem Zerstäuber zuflossen, unmittelbar nacheinander die Dampfmenge von ihrem Minimum zu dem noch verwendbaren Maximum gesteigert wurde, so war stets eine deutliche Streifenverschiebung in dem gewöhnlichen Sinne zu bemerken. Die Streifenverschiebung ging in dem Maasse wieder zurück, als sich die Flamme nach Ausschalten der stärkeren Concentration und Einschalten einer Flasche mit destillirtem Wasser entfärbte. Dies zeigt: Die vermehrte Dampfmenge ist allein die Ursache der beobachteten, asymmetrischen Verbreiterung der Spectrallinien war.

Dabei schritt mit zunehmender Dampfmenge die Verbreiterung anfangs nur sehr langsam bis zu einem gewissen Punkte fort, dann erfolgte aber bei verhältnissmässig nur geringer weiterer Steigerung der Dampfmenge plötzlich eine sehr starke Verbreiterung, welche die Interferenzstreifen bald zum Verschwinden brachte (vgl. auch oben und A. Dewar<sup>1)</sup>).

Aus diesen Versuchen folgt, dass auch bei der Aenderung des Perlenortes in der Flamme hauptsächlich die dadurch herbeigeführte Aenderung der Dampfmenge die besprochenen Verschiebungen hervorruft.

Die durch die Aenderung der Dampfmenge selbst in den weitesten Grenzen hervorgerufene Streifenverschiebung war indessen stets kleiner, als die bei der Veränderung der Perlenlage beobachtete. So wurde an Platte II, bei welcher mit Natriumlicht Verschiebungen von 1,0—1,5 Streifenbreiten mit der Perle gefunden waren, bei dem Uebergange von einer Concentration von 1:4000 zu einer solchen von 1:7 nur Verschiebungen von 0,4 Streifenbreiten bemerkt. Dabei waren die Streifen bei der zuletzt genannten Concentration schon

1) A. Dewar, Proc. Roy. Inst. Lond. 1. April 1887. p. 4.

sehr verwaschen; ein Heruntergehen mit den Concentrationen bis auf 1:10000 führte zu keiner Vergrößerung der Verschiebung; hier musste wegen Mangel an Helligkeit abgebrochen werden.

Nun ist aber die Menge des in der Volumeneinheit der Flamme enthaltenen Dampfes selbst bei Zerstäubung der stärksten, anwendbaren Concentrationen überhaupt noch ziemlich klein gegen die Menge, welche man bei directem Einbringen des Salzes in die Flamme erhält. Um das zu zeigen, habe ich die Quantität Natriumsalz bestimmt, welche in dem Falle, wo die Flammen nach der Zerstäubungsmethode gefärbt werden, und bei dem directen Einbringen einer Salzperle in der Volumeneinheit des verbrennenden Gasluftgemisches enthalten ist. Diese Versuche gestatten auch ein Urtheil über die Emissionsfähigkeit der Metaldämpfe; sie ergeben die Grössenordnung, welche die zu einer Flammenfärbung von bestimmter Helligkeit nöthigen Dampfmengen besitzen.

Die Menge des in der Zeiteinheit dem Brenner zugeführten Flüssigkeitsstaubes wurde dadurch ermittelt, dass ein Chlorcalciumrohr auf den Brenner gesetzt, und destillirtes Wasser eine Stunde lang zerstäubt wurde. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres betrug in dieser Zeit bei zwei unter einander sehr gut übereinstimmenden Versuchen sehr nahe 2 g; diese Grösse stellt eine untere Grenze der durch den Brenner gegangenen Flüssigkeitsmenge dar. Die Chlorcalciumstücke waren dabei so locker in das Rohr geschüttet, dass durch Vorsetzen desselben der Ausfluss des Gasluftgemenges nicht gehindert wurde, wovon ich mich direct durch Messung der ausgetretenen Gasmenge mit und ohne vorgelegtem Chlorcalciumrohr überzeugte. Eine obere Grenze giebt die Differenz der Gewichte der in der Zerstäuberbirne vor und nach dem Versuche enthaltenen Wassermengen, welche beide mal sehr nahe 3 g betrug. In der Minute gehen durch den Brenner demnach  $\frac{1}{30}$  g Wasser, oder da wir hier jedenfalls die Unterschiede des specifischen Gewichts und der Zähigkeit vernachlässigen können,  $\frac{1}{30}$  g Lösung. Wurde demnach eine Chlornatriumlösung zerstäubt, welche 1 g Natrium auf 7 g Wasser enthielt, so kam in einer Minute  $\frac{1}{210}$  g Natrium in der Flamme zum Verdampfen;

diese Dampfmenge vertheilte sich auf 2100 ccm Gasluftgemisch, die Volumeneinheit der Flamme enthielt demnach etwa  $\frac{1}{441000}$  g des Metaldampfes.

Wenn in dieselbe Flamme beim Zerstäuben von destillirtem Wasser eine Perle von ausgeglühtem Chlornatrium mitten in den Flammenmantel (18 mm über dem Platinnetze) gebracht wurde, so wurde etwa  $\frac{1}{3}$  des Flammenmantels gefärbt. Durch Wägen des die Perle tragenden Platindrahtes vor und nach dem Versuche wurde mit grosser Uebereinstimmung der verschiedenen Versuche gefunden, dass bei einer möglichst starken Dampfentwicklung, bei der die Interferenzen nur noch bis zu 10000  $\lambda$  Gangunterschied verfolgt werden konnten, in einer Minute etwa 20 mg Salz, also ca. 8 mg Natrium verdampften. Diese vertheilen sich auf ca. 700 ccm Gasluftgemisch, die Volumeneinheit enthält demnach ca.  $\frac{1}{90000}$  g Natrium, also etwa fünfmal mehr, als bei der stärksten zerstäubten Salzlösung.

Hieraus erklärt sich die geringere erreichbare Verschiebung bei den nach der Zerstäubungsmethode erzeugten Dichteunterschieden gegenüber den bei directem Einführen der Metalle durch Salzperlen erzielten vollkommen.

4) *Einfluss der chemischen Processe.* Die in den Flammen sich abspielenden Verbrennungsprocesse sind sehr verwickelter Natur; speciell in dem Falle, wo wir die Flamme durch Einführen eines Metallsalzes färben. Indess zeigen die Versuche, bei denen die Zusammensetzung des Gasluftgemisches in sehr weiten Grenzen verändert wurde, und bei denen die Streifenlage unverändert blieb, dass ein Einfluss der wechselnden chemischen Vorgänge, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls von sehr untergeordneter Bedeutung ist.

Aus den obigen Versuchen ergibt sich also:

1) In allen sechs untersuchten Fällen ( $K_*$ ,  $Li_*$ ,  $Na_*$ ,  $Tl_*$ ,  $Sr_*$ ,  $K_*$ ) ist die Verbreiterung der Linien nach dem minder brechbaren Ende des Spectrums hin stärker, als nach der entgegengesetzten Seite.

2) Die Verbreiterung wird wesentlich durch die Vermehrung der Dampfmenge hervorgerufen. —

Nach der molecularen Theorie der Strahlung müssen wir bei den inneren, durch Erregung des umgebenden Aethers zu Lichtschwingungen Veranlassung gebenden Bewegungen unterscheiden zwischen den auf den freien Bahnen der Molecüle ausgesandten Bewegungen und denen, welche von den Molecülen ausgehen, während sie sich in ihren gegenseitigen Wirkungssphären befinden. Die ersteren lassen sich immer aus einfachen Schwingungen zusammensetzen, für welche das Kraftgesetz durch die Differentialgleichung gegeben ist:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = f(x, a, b, c, \dots),$$

wo  $a, b, c, \dots$  von den Eigenschaften der lichtgebenden Theilchen abhängige Constanten bedeuten. Dieselben geben zu isolirten, scharfen Spectrallinien Veranlassung. Zu diesen Schwingungen gesellen sich aber in jedem Momente mehr oder weniger solche, welche von Molecülen ausgesendet werden, die sich gerade in ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre befinden. Für diese gilt eine andere Differentialgleichung; wir müssen uns dieselbe von solcher Gestalt denken, dass aus ihr Nebenschwingungen folgen, d. h. Schwingungen, deren Periode unendlich wenig von denen der Schwingungen auf der freien Bahn verschieden ist. Die Uebereinlagerung aller dieser gestörten Schwingungsbewegungen giebt zu einer Verbreiterung der Spectrallinien Veranlassung. Dabei ist die Entfernung einer Nebenschwingung von der Grundschwingung um so grösser, je tiefer die Störung in die Schwingungsweise des Molecüls eingreift.

Vermehrt man die Temperatur, so steigert man die molecularen Geschwindigkeiten und damit die Zahl der Zusammenstösse. In einem Gasgemisch, in dem sich ein leuchtender Dampf befindet, wird bei der Steigerung der Temperatur die Zahl der zwischen gleichartigen Molecülen stattfindenden Zusammenstösse nicht stark vermehrt, da die in der Volumeneinheit enthaltene Zahl derselben, wie die oben durchgeführten Berechnungen zeigen, verschwindend klein gegen die Zahl der vorhandenen Gas molecüle ist. Nun sind es aber wesentlich nur die Zusammenstösse gleichartiger Molecüle, welche erfahrungsgemäss eine tiefere Veränderung der inneren Schwingungsweisen hervorzurufen vermögen. Eine Temperatur-



steigerung allein, bei constanter Zusammensetzung, vermag also nur eine verhältnissmässig geringe Verbreiterung der Spectrallinien hervorzurufen.

Wenn wir dagegen die in der Volumeneinheit enthaltene Dampfmenge steigern, so kommen viel häufiger gleichartige Molecüle zum Zusammenprall, die Verbreiterung der Linien wird demnach eine viel erheblichere sein. Dies stimmt vollständig mit den oben gefundenen experimentellen Daten überein.

Warum bei diesem Verbreiterungsprocesse aber immer eine stärkere Verbreiterung nach dem Roth hin stattfindet, lässt sich auf Grund der bis jetzt gewonnenen Einsichten in das Wesen des Leuchtens noch nicht klar erkennen. Hr. Liveing<sup>1)</sup> denkt sich die gleichartigen materiellen Theilchen, wenn sie in ihre gegenseitige Wirkungssphäre kommen, in der Weise aufeinander wirkend, dass sie sich gleich zu stimmen suchen, d. h. eine einzige resultirende Schwingungsform in dem umgebenden Aether anzuregen streben. Die Versuche zeigen, dass dabei im allgemeinen Schwingungen von längerer Periode resultiren würden.

Etwas ganz Aehnliches findet bei den Fluorescenzerscheinungen in den Körpern statt, welche dem Stokes'schen Gesetze gehorchen. Hier werden auch bei der Einwirkung von Schwingungen kürzerer Periode solche von längerer Periode angeregt. Hr. G. G. Stokes<sup>2)</sup> hat versucht, diese Erscheinung aus mechanischen Betrachtungen über die Art der Schwingungen im Molecül abzuleiten. Indessen haben die Discussionen nach dieser Richtung noch nicht den erforderlichen Grad von Strenge erreicht, dass man aus ihnen die zuletzt genannten Erscheinungen vollständig zu erklären vermag.

Zum Schlusse drängt es mich, Hrn. Professor Dr. Eilhard Wiedemann für die vielseitige Anregung und Unterstützung, die er mir auch bei dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Erlangen, Physik. Inst. der Univ. Februar 1888.

1) G. D. Liveing, *Chemical equilibrium, the result of the dissipation of energy*. Cambridge 1885. p. 92.

2) G. G. Stokes, *Pogg. Ann. Ergbd.* 4. p. 326f. 1854.



VI. Ueber den Einfluss des Druckes  
auf den Brechungsexponenten des Wassers für  
Natriumlicht; von L. Zehnder.

(Inauguraldissertation, für die Annalen bearbeitet vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. I Fig. 6–10.)

Die Untersuchung der Aenderung des Brechungsexponenten hat in erster Linie grosses theoretisches Interesse, weil sich aus neueren Lichttheorien physikalische Beziehungen ergeben haben, in welche der Brechungsexponent eingetreten ist. Es lässt sich also die Richtigkeit dieser Theorien durch Untersuchung des Brechungsexponenten prüfen. Sodann ist es für praktische Zwecke, für Experimentaluntersuchungen, wünschenswerth, genau über die Aenderungen der Brechungsexponenten informirt zu sein. Aus diesem Grunde veranlasste mich Hr. Prof. Röntgen, Untersuchungen über den Einfluss des Druckes auf die Aenderung des Brechungsexponenten in Angriff zu nehmen, weil solche Versuche mit ziemlich grosser Präcision ausgeführt werden können, und weil dagegen aus den bisher anderwärts veröffentlichten Beobachtungen hervorgeht, dass bei denselben die Grenze der möglichen Genauigkeit bei weitem noch nicht erreicht ist. In meiner Inauguraldissertation veröffentlichte ich meine Untersuchungen mit Wasser von  $18^{\circ}$  für Natriumlicht; seither habe ich noch weitere Beobachtungen mit Wasser bei anderen Temperaturen, bis zu  $0^{\circ}$ , gesammelt. Weiterhin beabsichtige ich, andere Flüssigkeiten ähnlichen Versuchen zu unterwerfen. Da aber die Herstellung eines neuen, verbesserten Apparates ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt, will ich hier vorläufig eine Bearbeitung meiner Dissertation, sowie die seitherigen, daran anschliessenden Versuche mittheilen.

Experimentaluntersuchungen, welche sich auf die vorliegende Frage beziehen, wurden bisher meines Wissens nur veröffentlicht von den Herren Jamin<sup>1)</sup>, Mascart<sup>2)</sup> und

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. 52. p. 163. 1858.

2) Mascart, Pogg. Ann. 153. p. 154. 1874.

später von Hrn. Quincke<sup>1)</sup>; alle drei Beobachter kamen aber zu verschiedenen, miteinander ganz und gar unverträglichen Resultaten.

Hr. Jamin untersuchte mit seinem Interferentialrefractor die Aenderung des Brechungsexponenten von Wasser für weisses Licht, indem er mit Hülfe seines Compensators die durch Druckänderung bewirkte Verschiebung der Interferenzstreifen compensirte, d. h. die Streifen wieder in die anfängliche Stellung zurückführte. Die Art dieser Beobachtungsweise mit weissem Lichte und die Benutzung des Compensators sind wohl die Ursache, dass die einzelnen Ablesungen in gleichen Beobachtungsreihen Abweichungen von 7 Proc. zeigen. Im übrigen hat Hr. Jamin mit vieler Sorgfalt die von ihm erkannten Fehlerquellen beseitigt.

Hr. Mascart prüfte die Ergebnisse von Hrn. Jamin. Er theilte einen Lichtstrahl — nach den Angaben von Hrn. Fizeau — durch eine < förmige Doppelplatte in zwei parallele Strahlen, liess jeden derselben durch eine 2 m lange, mit Wasser gefüllte Röhre gehen, vereinigte die Strahlen wieder durch eine entsprechende, entgegengesetzt stehende Doppelplatte und führte dieselben endlich durch ein Prisma. Bei Druckänderungen in einer der Röhren entstanden Talbot'sche Streifen im Spectrum. Die Verschiebungen dieser Streifen fand aber Hr. Mascart nicht dem Drucke proportional. Seine Resultate waren überhaupt der Art, dass er ganz andere Schlüsse als Hr. Jamin aus denselben ziehen musste.

Hr. Quincke benutzte für seine Beobachtungen wieder den Jamin'schen Interferentialrefractor, wählte aber die Sonne als Lichtquelle. Um homogenes Licht zu erhalten, zerlegte er das Sonnenlicht durch Prismen in ein Spectrum, nachdem dasselbe die Versuchsröhre durchlaufen hatte; er beobachtete im Spectrum die Fraunhofer'schen Linien, ferner bei Druckänderungen die jenen parallel gestellten Interferenzstreifen, welche vor bestimmten Fraunhofer'schen Linien vorbeiwanderten. Die ganze Zahl vorbeige-

1) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 401. 1883.

gangener Streifen zählte er, die Bruchtheile berechnete er aus der Drehung eines Jamin'schen Compensators. Nachdem er in der Rohrleitung einen niedrigen Druck erzeugt hatte, beobachtete er die Streifenverschiebung bei langsamem Luftzutritt, also bei Druckerhöhungen. Ausser Wasser untersuchte Herr Quincke noch andere Flüssigkeiten.

Die einzelnen Beobachtungen in den Versuchsreihen von Hrn. Quincke weichen noch ungefähr um denselben Betrag voneinander ab, wie bei Hrn. Jamin, nämlich bis zu 8 Proc., sodass man wohl annehmen darf, dieselben seien vielleicht mehr zur Orientirung ausgeführt worden, als zu dem Zwecke, wirkliche Folgerungen aus denselben zu ziehen. Und in der That sind auch die Anordnungen von Hrn. Quincke nicht einwurfsfrei, sodass man in mannigfacher Hinsicht eine Vervollkommnung derselben wünschen möchte.

Ich benutzte zu meinen Versuchen einen durch das physikalische Institut in Giessen von Hrn. Dubosq in Paris bezogenen vorzüglichen Jamin'schen Interferentialrefractor. Princip und Construction desselben sind schon vielfach erläutert worden (Fig. 6); nur auf die Theorie der beobachteten Interferenzerscheinungen möchte ich noch etwas näher eingehen.

Auf die erste planparallele Platte des Interferentialrefractors fällt in schräger Richtung ein durch eine Cylinderlinse mit verticaler Axe in die Länge gezogener Lichtkegel. Auf den ersten Blick sollte es also scheinen, dass die Interferenzen sich dem Auge als verticale Streifen darbieten würden; sie sind aber horizontal am deutlichsten im Apparate zu sehen, oder als ellipsenähnliche Curvenbogen. Den Grund dieser Erscheinung suchte ich in dem Werth des Hrn. Ketteler<sup>1)</sup> über Farbenzerstreuung der Gase. Nun sind aber seine Ableitungen, wie er selbst schreibt, alle nur in Kürze abgewickelt, und zwar so gedrängt, dass sie Vielen, die sich nicht die nöthige Zeit dazu nehmen können, undeutlich bleiben dürften. Deshalb habe ich Hrn. Ketteler's Gleichungen nachzurechnen gesucht. Dabei bediene

1) Ketteler, Beobacht. üb. Farbenzerstreuung der Gase. Bonn 1865.

ich mich im wesentlichen der Figuren des Hrn. Ketteler zur bequemerem Vergleichung, sowie der von ihm gewählten Buchstabenbezeichnung.

Nehmen wir an, es trete von  $O$  (Fig. 8) aus der Lichtquelle ein beliebiger Strahl schräg auf die erste Platte  $M$ , unter beliebigem Winkel, so wird derselbe in  $A$  theils reflectirt, theils gebrochen. Der reflectirte Strahl geht von  $A$  nach  $E$  weiter. Von  $E$  aus betrachten wir nur noch den in die zweite Platte  $N$  gebrochenen uns besonders interessirenden Strahl, welcher den Weg  $EFGV$  zurücklegt, während der bei  $A$  in die Platte  $M$  hineingebrochene Strahl nach Zurücklegung des Weges  $ABCDV$  mit dem vorhin betrachteten Strahle parallel das System verlässt und also mit diesem zur Interferenz kommt, wenn die zwei Parallelen durch eine Linse (event. durch das Auge) in einen Punkt concentrirt werden. Die verschiedene Länge der eben bezeichneten Wege beider Strahlen ist für die Entstehung der Interferenz wesentlich und also in erster Linie zu berechnen. Da der Strahl  $OA$  in ganz beliebiger Richtung auf die Platte  $M$  fallend gedacht wird, so liegen nur die Strahlen  $OAE$  und  $OABCD$  in einer Ebene, in der Ebene durch den Strahl  $OA$  und durch das Einfallslot auf die Platte  $M$ , welche Ebene wir jetzt als unsere Zeichnungsebene auffassen. Die übrigen Wege  $EFGV$  und  $DV$  treten aus dieser Ebene heraus, dagegen bewegen sie sich in zwei untereinander parallelen Ebenen weiter, weil sie wenigstens parallel auf die Platte  $N$  einfielen. Diese letzteren gezeichneten Linien sind also nur Projectionen auf die Ebene der Zeichnung. Ebenso ist der in der Zeichnung auftretende Winkel beider Platten nicht der Neigungswinkel derselben gegeneinander, sondern eine Projection  $\alpha'$  dieses Winkels, weil die Platte  $N$  von der Zeichnungsebene im allgemeinen nicht senkrecht geschnitten werden kann. Ziehen wir noch in der Fig. 8  $EL$  parallel  $AC$  und von dem Endpunkte des Strahles  $CD$ , d. h. von  $D$  aus die Senkrechte  $DK$  auf den Strahl  $GV$ , so wird die Wegdifferenz beider Strahlen, wie leicht zu ersehen:

$$(1) \quad \Delta = 2nAB + LD - 2nEF - GK,$$

wenn beide Platten denselben Brechungsexponenten  $n$  gegen das sie umgebende Medium (Luft) besitzen. Sind  $r$  und  $r'$  die Brechungswinkel der von uns verfolgten Strahlen in den Platten  $M$  und  $N$ , ferner  $D$  und  $D'$  die resp. Plattendicken, so sind:

$$AB = \frac{D}{\cos r}; \quad EF = \frac{D'}{\cos r'}.$$

Ferner ergibt sich aus dem Dreieck  $DEL$  die Länge:

$$LD = \frac{EL \cdot \sin \alpha'}{\sin LDE} = \frac{2D \operatorname{tg} r \cdot \sin \alpha'}{\cos (i + \alpha')},$$

wenn wir noch mit  $i$  und  $i'$  die Einfallswinkel unseres betrachteten Strahles mit den resp. Ebenen  $M$  und  $N$  bezeichnen.

Zur Bestimmung der Länge  $GK$  denke man sich die Vorderfläche  $V$  der Platte  $N$  in die Zeichnungsebene umgeklappt (Fig. 7), so werden die zwei betrachteten Strahlen diese Vorderfläche  $V$  in  $E$  und in  $D$  unter bestimmtem, gleichem Einfallswinkel treffen. Die Linie  $ED$  muss die Schnittlinie der früheren Zeichnungsebene mit der jetzigen, d. h. mit der Vorderfläche  $V$  der Platte  $N$  sein. Tritt der eine Strahl bei  $E$  ins Innere der Platte  $N$  und in einem Punkte  $G$  wieder aus, so ist die Linie  $EG$  die Normalprojection der Richtung des Strahles durch  $E$  auf die Fläche  $V$ . Der Strahl geht weiter von  $G$  nach  $K$ , immer in der Einfallsebene des in  $E$  ankommenden Strahles in Beziehung auf die Platte  $N$ , welche Ebene also durch das Loth der Platte  $N$  in  $E$  und durch den Strahl selbst bestimmt wird. Wir bezeichnen diese Ebene mit  $W$  (in der Figur schraffirt und perspectivisch gezeichnet). Da diese Ebene  $W$  senkrecht steht auf der jetzigen Zeichnungsebene, so schneidet bekannterweise eine durch unsere früher construirte Normale  $DK$  normal zu  $GK$  gelegte Ebene die Zeichnungsebene in einer Geraden  $DP$  senkrecht zu  $EP$ , ferner die Ebene  $W$  in  $PK$  senkrecht zu  $GK$ . Der in der Ebene  $W$  auftretende Winkel  $PGK$  ist natürlich der Complementswinkel des Einfallswinkels für die Platte  $N$ , also  $90 - i'$ . Sei noch  $\beta$  der Winkel der Schnittlinien der beiden Einfallsebenen (für die Platten  $M$  und  $N$ ) mit der Vorder-

fläche  $V$  der Platte  $N$ , also der Winkel von  $ED$  gegen  $EG$ , so wird nun die gesuchte Länge:

$$GK = GP \sin i',$$

$$GP = EP - EG = ED \cos \beta - 2D' \operatorname{tg} r',$$

und weil sich aus der vorigen Figur (7) die Länge von  $ED$  mittelst des schon früher betrachteten kleinen Dreiecks ergibt:

$$ED = \frac{EL \cdot \sin ELD}{\sin LDE} = \frac{2D \operatorname{tg} r \cos i}{\cos(i + \alpha')},$$

so wird:

$$GK = 2 \left[ D \frac{\operatorname{tg} r \cos i}{\cos(i + \alpha')} \cos \beta - D' \operatorname{tg} r' \right] \sin i'.$$

Um die Beziehungen der Winkel untereinander leicht zu übersehen, denken wir uns von allen in den Figuren 7 und 8 auftretenden Ebenen und Geraden die Richtungen in eine Kugel mit dem Radius Eins eingezeichnet (Fig. 9). Seien also  $LO$  und  $L'O$  die beiden Einfallslothe, darauf senkrecht die Ebenen  $OBE$  und  $OBD$ , entsprechend den resp. Platten  $M$  und  $N$ . Sei ferner  $OS$  die Richtung der Strahlen  $AE$  und  $CD$  von Fig. 7. Nun ist in der Figur leicht zu erkennen, dass  $\angle ABC = \alpha$  ist, gleich dem Winkel beider Platten miteinander. Ferner ist  $AC = \alpha'$ ;  $SL = i$ ;  $SL' = i'$ ;  $DC = \beta$ , und es ergibt sich aus dem bei  $D$  rechtwinkligen sphärischen Dreiecke:

$$\cos DC = \frac{\cos SC}{\cos SD} \quad \text{oder:} \quad \cos \beta = \frac{\sin(i + \alpha')}{\sin i'}.$$

Durch Einsetzen dieser Relation in die frühere Gleichung erhält man:

$$GK = 2D \operatorname{tg} r \operatorname{tg}(i + \alpha') \cos i - 2D' \operatorname{tg} r' \sin i'.$$

Setzt man nun die vier erhaltenen Weglängen in die erste Gleichung für  $\Delta$  ein, sondert die Factoren  $D/\cos r$  und  $D'/\cos r'$  ab und löst im Zähler  $\sin(i + \alpha')$  auf, so heben sich die Glieder mit  $\alpha'$  weg, und es bleibt:

$$\Delta = \frac{2D}{\cos r} [n - \sin r \sin i] - \frac{2D'}{\cos r'} [n - \sin r' \sin i'].$$

Drückt man noch die Winkel  $r$  und  $r'$  durch  $i$  und  $i'$  aus, mit Hülfe des Brechungsexponenten  $n$ , also  $\sin r = \sin i/n$  u. s. w., so wird einfach:

$$(2) \quad \frac{J}{2} = D\sqrt{n^2 - \sin^2 i} - D'\sqrt{n^2 - \sin^2 i'}.$$

Was die Form der Streifen betrifft, so denkt sich Hr. Ketteler das Auge als Spitze eines Kegels von unendlich grosser Basis. Es seien dann die Beziehungen zwischen den beiden Einfallswinkeln  $i$  und  $i'$  aufzusuchen, in die Gleichung zu setzen und letztere als Polargleichung der in eine Hohlkugel gezeichneten Curven zu behandeln. Zur Erläuterung dieser Anschauungen möchte ich Folgendes beifügen: Die aus dem Interferentialrefractor in das Auge gelangenden Strahlenpaare bilden gewisse Winkel mit der zweiten Platte  $N$ , nämlich die Winkel  $i'$ . Für die Form der Curven ist es aber offenbar gleichgültig, ob ich die die Platte  $N$  verlassenden Strahlen oder die ebenfalls mit ihr die Winkel  $i'$  bildenden auf dieselbe einfallenden Strahlen betrachte, und da die letzteren Strahlen als Richtungen  $OS$  bereits in der Fig. 9 eingetragen und die Winkelbeziehungen nachgewiesen worden sind, so kann ich einfach die Abhängigkeit der Lage des Strahles  $OS$  von der Wegdifferenz ausrechnen oder umgekehrt, um die Curven ihrer Form nach zu erhalten. Der Strahl  $OS$  ist also nach dieser Anschauung weder dem von der Lichtquelle herkommenden, noch dem in das Auge dringenden Strahle, sondern dem zwischen beiden Platten sich fortbewegenden Strahle parallel. Dem einfallenden Strahle würde vielmehr in der Ebene  $OLSA$  ein Radius entsprechen, welcher einen um den Winkel  $LS$  nach der entgegengesetzten Seite von  $L$  abzutragenden Durchstoss-punkt durch die Kugel besitzt, während zu dem austretenden Strahle ein um den Winkel  $L'S$  nach der anderen Seite von  $L'$  abstehender Radius der Kugel gehören müsste. Die von diesem letzteren Radius auf der Oberfläche beschriebenen Curven sind aber den von  $S$  beschriebenen ähnlich, für die Kugeloberfläche und für  $L'$  als Aehnlichkeitscentrum, wenn man die betreffenden Beziehungen von der Ebene auf die Kugeloberfläche überträgt, oder wenn man alles normal auf die Tangentialebene in  $L'$  projicirt.

Wählt man die Ebene der Einfallslothe  $LOL'$  (Fig. 9) als Ausgangsebene eines räumlichen Systems von Polar-



coordinaten, die Mittellinie  $OM$  des Winkels beider Lothe, welchen wir jetzt  $2\alpha$  nennen, als Axe, benennt man demzufolge den Winkel  $SOM$  mit  $\varrho$ , den Flächenwinkel  $SML$  mit  $\delta$ , so erhält man aus entsprechenden sphärischen Dreiecken:

$$\begin{aligned}\cos i &= \cos \varrho \cos \alpha + \sin \varrho \sin \alpha \cos \delta, \\ \cos i' &= \cos \varrho \cos \alpha - \sin \varrho \sin \alpha \cos \delta,\end{aligned}$$

wodurch die Gl. (2) übergeht in:

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{A}{2} = D \sqrt{n^2 - 1 + (\cos \varrho \cos \alpha + \sin \varrho \sin \alpha \cos \delta)^2} \\ \quad - D' \sqrt{n^2 - 1 + (\cos \varrho \cos \alpha - \sin \varrho \sin \alpha \cos \delta)^2}. \end{cases}$$

Für den Gangunterschied  $= 0$  lassen sich die Curven leicht noch weiter verfolgen. Setzt man nämlich  $A = 0$  ein, schafft die Quadratwurzeln fort und führt statt  $\sin \varrho$  und  $\cos \varrho$  ihr Verhältniss  $\operatorname{tg} \varrho$  ein, so erhält man:

$$(4) \quad \begin{cases} \operatorname{tg}^2 \varrho (D^2 - D'^2) [(n^2 - 1) + \sin^2 \alpha \cos^2 \delta] \\ \quad + 2 \operatorname{tg} \varrho (D^2 + D'^2) \sin \alpha \cos \alpha \cos \delta \\ \quad + (D^2 - D'^2)(n^2 - \sin^2 \alpha) = 0. \end{cases} \quad ^1$$

Die Gleichung ist quadratisch für  $\operatorname{tg} \varrho$ . Denkt man sich im Punkte  $M$  an die Kugel eine Tangentialebene gelegt, so beschreibt die Veränderliche  $\operatorname{tg} \varrho$  als Radiusvector in dieser Ebene eine Curve, und diese Curve wird gerade durch obige Gl. (4) dargestellt.

Weiter findet Hr. Ketteler, dass der Mittelpunkt der Curve um:

$$\operatorname{tg} \varrho_0 = -\frac{1}{2} \frac{D^2 + D'^2}{D^2 - D'^2} \frac{\sin 2\alpha}{n^2 - \cos^2 \alpha} \quad ^2$$

vom Durchstosspunkte  $M$  der Mittellinie durch die Kugeloberfläche abstehe, was man sofort einsieht, wenn man  $\delta = 0$ , also  $\cos \delta = 1$  einsetzt und durch den Factor von  $\operatorname{tg}^2 \varrho$  wegidividirt. Die halbe Summe der Wurzeln der quadratischen Gleichung ergibt für  $\cos \delta = 1$  den Mittelpunkt der Curve, weil diese für die Linie  $\delta = 0$  als Axe symmetrisch ist.

1) Hr. Ketteler gibt in der ersten Klammer  $(D^2 + D'^2)$  an. Für  $\operatorname{tg} \varrho$  habe ich nicht  $r$  eingeführt, weil bald nachher wieder ein  $r$  erscheint.

2) Im Original fehlt vor dem Quotienten das Minuszeichen.



Das Verhältniss der Curvenaxen ist:

$$\frac{b}{a} = \sqrt{\frac{n^2 - \cos^2 \alpha}{n^2 - 1}}.$$

Setzt man nämlich die Polarcoordinaten auf gewöhnliche Weise in rechtwinklige Coordinaten um und transformirt die Gleichung auf den Mittelpunkt, so ergibt sich sofort jenes einfache Verhältniss.

Zur weiteren Discussion untersucht man die von den veränderlichen Coordinaten freien Glieder der zuletzt erhaltenen Mittelpunkts Gleichung auf ihren negativen Werth. Ist:

$$\sin 2\alpha > \frac{D^2 - D'^2}{DD'} \sqrt{n^2(n^2 - 1)},$$

so sind diese Curven Ellipsen, und die übrigen, positiven und negativen Gangunterschieden entsprechenden Streifen breiten sich innen und aussen um diese Ellipsen aus. Erreicht  $\sin 2\alpha$  jenen Werth, so schrumpft die Ellipse in einen Punkt zusammen, und für ein noch kleineres  $\alpha$  werden beide Axen imaginär. Auf die Gleichungen selbst geht Hr. Ketteler nicht weiter ein.

In Fällen dagegen, in welchen  $D = D'$  gesetzt werden kann, wenn also beide Platten gleich dick sind, kann man für beliebige Gangunterschiede die Quadratwurzeln durch doppelte Quadrirung fortschaffen. Wenn man überdies noch die Abkürzungen:  $A/2D = C$  und  $\sin \varrho = r$  einführt, so erhält man ohne Schwierigkeit die Gleichung:

$$(5) \left\{ r^4 \sin^2 2\alpha \cos^2 \delta - r^2 [C^2 \cos^2 \alpha + (4 \cos^2 \alpha - C^2) \sin^2 \alpha \cos^2 \delta] + C^2 (n^2 - \sin^2 \alpha - \frac{1}{4} C^2) = 0, \right.$$

welche in Form von  $r$  den Sinus als variablen Radiusvector enthält. Wenn man auf die früher betrachtete Tangentialebene in  $M$  die wirklichen, auf der Kugeloberfläche befindlichen Curven normal projicirt, so erhält man also Curven von obiger Gleichung.

Ueber den Verlauf der Curven gibt Hr. Ketteler folgende Discussion: „Geht man zur Gl. (3) zurück, so ergibt sich zunächst, dass  $A$  sowohl für  $\cos \varrho = 0$ , als für

1) Hr. Ketteler schreibt im Nenner  $D^2 D'^2$ , während ich  $DD'$  gefunden habe.

$\cos \delta = 0$  verschwindet. Dem ersteren entspricht ein mit dem Radius der Kugel auf ihr beschriebener Kreis“, (er denkt sich darunter einen grössten Kreis, durch die Normalebene des Strahles  $OM$  aus der Kugel herausgeschnitten und betrachtet die Normalprojection desselben auf die Tangentialebene in  $M$ ), „dem letzteren eine senkrecht zur Ebene der Einfallslothe errichtete Schnittebene und als Projection eine gerade Linie“ (also die betreffende Normalebene durch den Strahl  $OM$ ). „In den durch die genannten Kreise ausgeschnittenen Kugelvierteln breiten sich die isochromatischen Linien aus. Solange  $\sin^4 \rho$  vernachlässigt werden kann, ist ihre Gestalt hyperbelförmig, weiterhin aber schliessen sich ihre Enden wieder zusammen. Verfolgt man nämlich das Anwachsen der Gangunterschiede in der Ebene der Einfallslothe, so steigen dieselben von  $\rho = 0$  aus allmählich bis zu einem Maximum, resp. Minimum, den Polen des Curvensystems, an, um dann bei  $\rho = 90^\circ$  wiederum auf  $0^\circ$  zurückzusinken.“

Hr. Ketteler gibt dann in seiner Zeichnung Fig. 7 die Curven an, wie er sich dieselben vorstellt, und bemerkt noch, von diesen Curven sei es leicht, auf den weniger symmetrischen allgemeinen Fall zurückzuschliessen.

Derselbe berechnet die Lage der beiden Pole durch Differentiation der Gl. (3) nach  $\rho$ . Man erhält so:

$$(6) \quad n^2 \cos 2 \rho_m \cos 2 \alpha + (\cos^2 \rho_m - \cos^2 \alpha)^2 = 0$$

$$\text{oder:} \quad \operatorname{tg}^2 \rho_m = \frac{\sqrt{n^2(n^2 - 1)} \cos 2 \alpha - \frac{1}{2} \sin^2 2 \alpha}{n^2 \cos 2 \alpha - \cos^4 \alpha}.$$

Natürlich kann man bei der Differentiation  $\delta = 0$ , also  $\cos \delta = 1$  einsetzen, weil die Curvenschaar die Axe  $\delta = 0$  besitzt und auf ihr die Pole derselben gesucht werden. Nach mehrfachen Umformungen gelangt man ohne wirkliche Schwierigkeiten zu der ersten Gleichung; dieselbe vereinfacht sich sehr rasch, wenn man anfänglich Summe und Differenz der beiden Winkel  $\alpha$  und  $\rho$  beibehält und nachher symmetrisch entwickelt. Die zweite Gleichung lässt sich aber kaum aus der ersten nur durch Einführung von tangens statt sinus und cosinus ableiten. Wenn man dagegen aus derselben

einzelnen  $\sin^2$  und  $\cos^2$  berechnet und ihr Verhältniss bildet, ferner die Vorzeichen beim Wurzelausziehen richtig bestimmt, so ergibt sich die betreffende Gleichung ohne Weitläufigkeiten.

Für hinlänglich kleine  $\alpha$  wird somit:

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \sqrt[4]{\frac{n^2}{n^2 - 1}},$$

$\varphi_m$  ist also stets grösser als  $45^\circ$ , als die Mitte zwischen den  $\Delta = 0$  entsprechenden Schnittpunkten 0 und  $90^\circ$ .

Für den Jamin'schen Apparat ist es von grosser Wichtigkeit, die Distanz beider interferirenden Strahlen möglichst gross wählen zu können. Diese Distanz ist:

$$x = 2D \operatorname{tg} r \cdot \cos i,$$

wie aus der Fig. 8 leicht ersichtlich. Sucht man durch Differentiation für  $x$  das Maximum, so erhält man:

$$\sin^4 i_m - 2n^2 \sin^2 i_m + n^2 = 0,$$

oder wenn man sinus durch tangens ausdrückt:

$$(7) \quad \operatorname{tg}^4 i_m = \frac{n^2}{n^2 - 1}.$$

Dieser Ausdruck ist genau der obige für  $\operatorname{tg}^4 \varphi_m$ . Für sehr kleine  $\alpha$  fallen eben  $\varphi$  und  $i$  nahezu zusammen.

Nach diesen Entwicklungen ist es leicht verständlich, warum horizontale Streifen im Jamin'schen Apparate entstehen können. Mit dem Beobachtungsfernrohr übersieht man stets nur ein sehr kleines Gesichtsfeld. Richtet man also das Fernrohr auf irgend einen Theil der behandelten Curven, so übersieht man von denselben so wenig, dass man sie als geradlinig ansehen kann. Man wird demnach je nach der Krümmung derselben in jeder beliebigen Richtung die Streifen erhalten können, was auch wirklich der Fall sein muss, wenn man den Einfallswinkel des Lichtes in die erste Platte genügend zu variiren vermag. Bei dem zu meinen Versuchen dienenden Apparate waren in dieser Beziehung Grenzen gezogen, und doch konnte man bei demselben leicht so stark gekrümmte Curven erhalten, dass der Pol selbst, aus welchem bei Streifenverschiebungen die Streifen herauszuwachsen oder in ihn zusammenzuschrumpfen schienen,

sichtbar war, und dass man sogar nahezu verticale, wenn auch viel mehr verschwommene Streifen zu erhalten im Stande war.

Nach diesen theoretischen Entwicklungen über die Form der Streifen des Apparates gehe ich zur specielleren Beschreibung meiner Versuchsanordnungen über.

Das zu untersuchende Wasser befand sich in zwei Glasröhren von 41,6 cm Länge und 0,7 cm Weite, mit seitlichen Ansatzröhren an beiden Enden, sodass man die Röhren bequem füllen und nach Belieben Wasser durchfliessen lassen konnte. Auf beiden Enden derselben waren gut passende Messinghülsen aufgekittet, und diese bildeten vermittelt vier aus einer 0,37 cm dicken, genau planparallelen Platte geschnittenen, mit Siegellack aufgekitteten Glasplättchen den Abschluss der Röhren. Beide Röhren waren durch Zwischenstücke fest miteinander verbunden, in der Entfernung der beiden interferirenden Strahlen; sie lagen während der Versuche in einem grösseren Glastroge, von welchem diejenigen Seiten, durch welche die beiden Lichtstrahlen ein- und austreten mussten, aus Spiegelglas bestanden, was bei diesen Versuchen noch genügte, wenigstens zu keinen bemerkbaren Störungen Anlass gab. Der mit Wasser gefüllte Glastrog eliminierte die Wirkungen der ungleichen Ausdehnungen der Röhren durch Druck- oder Wärmeentwickelungen nahezu vollständig, denn die ausserordentlich geringen Ausdehnungen konnten sich nur durch die Aenderung des Brechungsexponenten des innen und aussen befindlichen Wassers für eine Wassersäule von der Länge jener Ausdehnung geltend machen, also nur durch eine verschwindend kleine Grösse. Ueberdies hatte das Wasser die Röhren auf constanter gleichmässiger Temperatur zu halten, und besonders mussten die Temperaturänderungen in den Röhren durch Druckvermehrung und Druckverminderung möglichst rasch wieder ausgeglichen werden. — Auf der einen Seite der Röhren brachte ich in den seitlichen Ansatzröhren Glashähne an, um die Röhren nicht durch Korke oder ähnliche Hilfsmittel abschliessen zu müssen und doch jederzeit allfällig auftretende Luftbläschen entfernen zu können.

Von dem Druckapparat stellte ich die Verbindung mit den anderen seitlichen Ansätzen der Versuchsröhren durch kurze starke Gummischläuche her, mit Glas-T-Stücken dazwischen, deren zwei Schenkel sich durch Glashähne absperren liessen, sodass man entweder die Manometer ganz abschliessen, mit ihren Röhren allein oder auch noch mit dem Aussenraume in Verbindung setzen konnte, letzteres zum Zwecke der Füllung mit luftfreiem Wasser. Durch die Schlauchverbindungen war eine Uebertragung der Erschütterungen von dem Druckapparate auf den Interferentialrefractor möglichst vermieden.

Den Druckapparat, welcher gleichzeitig zur Druckvermehrung, Druckverminderung und zur Ablesung dienen sollte, stellte ich selbst mit möglichst einfachen Mitteln her. Derselbe bestand im Principe aus zwei nebeneinander angebrachten Manometern des Jolly'schen Luftthermometers, also aus zwei in seitlichen Führungen beweglichen, ziemlich weiten Glasröhren, welche durch starke, mit Quecksilber gefüllte Schläuche mit anderen festgeschraubten Glasröhren verbunden waren, wobei ich die ersteren an einer und derselben um eine lose Rolle geschlungenen Schnur aufgehängt hatte, sodass beim Heben der einen Röhre die andere sich senken musste, und umgekehrt. Die ganze Länge der Verschiebung jeder Röhre betrug ca. 150 cm. An sieben verschiedenen Höhenstellungen brachte ich hinter den beweglichen Glasröhren Holzmaassstäbe von 10 cm Länge an, deren Entfernungen ich mit dem Comparator auf 0,01 cm genau bestimmte und nachher die Ablesungen für die nachfolgenden Tabellen auf einen einheitlichen Maassstab reducirte. Ebenso befand sich an den festen Glasröhren je ein Maassstab zur Ablesung, da sich auch jene Quecksilberkuppen nicht unbeträchtlich verschoben. Die Ablesungen geschahen, zur Vermeidung der Parallaxe, mit Hilfe von Spiegelstreifen, welche an den Glasröhren befestigt waren.

Ein kleines, schwach vergrösserndes Fernrohr diente zur Beobachtung der Interferenzstreifen, welche durch Natronlicht (Sodaperle im Bunsenbrenner) hervorgebracht wurden. Doppelschirme aus glänzendem Weissblech, deren einzelne

Platten in etwa 2 cm Abstand miteinander verbunden waren, sodass die Luft frei zwischen ihnen circuliren konnte, schützten den ganzen Interferenzapparat gegen strahlende Wärme der Flamme und des Beobachters. Der benutzte Bunsenbrenner war so construirt, dass seine Flamme jederzeit sofort ausgelöscht oder wieder hergestellt werden konnte, nur durch Drehen eines Hahnes. Ich liess also denselben nur während der Einstellung der Streifen brennen, während aller Ablesungen löschte ich ihn aus, sodass infolge dessen die Temperatur des ganzen Raumes sich sehr wenig änderte. Die strahlende Wärme des Brenners suchte ich ausserdem vom Eindringen in den Apparat durch die nothwendige Oeffnung des einen Schirmes und durch die Cylinderlinse hindurch abzuhalten, indem ich ein mit Alaunlösung gefülltes, mit parallelen Glaswänden versehenes Gefäss von 2,5 cm Wasserschichtdicke zwischen die Natronflamme und die Cylinderlinse einsob. Zur Temperaturbestimmung befanden sich zwei Thermometer im Wasser des Glastroges, nahe den beiden Enden desselben, mit  $\frac{1}{5}$ , resp.  $\frac{1}{10}$  Gradtheilung; ebenso war am Druckapparat ein Thermometer angebracht, zur Correction der Quecksilbersäulen.

Nach mehreren nothwendigen Vorbereitungen und Beobachtungen, welche zu der oben beschriebenen Construction des Apparates Anlass gaben, führte ich die Versuche in folgender Weise aus.

Ich füllte die Röhren und Schläuche des Druckapparates mit Quecksilber und die zur Beobachtung dienenden Glasröhren, sowie die Zuleitungen vom Druckapparate zu den letzteren mit gewöhnlichem, destillirtem, luftfrei gemachtem Wasser. Nach Entfernung aller sichtbaren Luftbläschen kochte ich nochmals destillirtes Wasser gut aus, kühlte es möglichst rasch und ohne Schütteln durch Einstellen in fliessendes, kaltes Wasser ab und liess es sofort nach genügender Temperaturerniedrigung durch die Versuchsröhren hindurchfliessen, das vorher darin befindliche Wasser mit demselben verdrängend. Nach diesen Vorsichtsmaassregeln durfte ich ruhig die Druckänderungen, vom Atmosphärendruck an gerechnet, innerhalb der Grenzen von 60 cm Druck-

verminderung bis zu 90 cm Druckvermehrung, in Quecksilbersäulen gemessen, vornehmen.

Die Beobachtungen machte ich in nachfolgend angegebener Reihenfolge, wobei die Buchstabenbezeichnungen auf die Tabellen I und II sich beziehen.

In der ungefähren Mittellage der beiden beweglichen Quecksilbergefässe stellte ich die letzteren durch Verschiebung so ein, dass im Beobachtungsfernrohre genau der Kreuzungspunkt der um  $45^\circ$  gegen die Streifen gedrehten Fäden des Fadenkreuzes auf die Mitte eines Interferenzstreifens fiel. Dann verkleinerte ich die Flamme des Bunsenbrenners und las die beiden im Glastroge stehenden Thermometer  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  (näher der Natronflamme, als  $\vartheta_1$ ), sowie das am Druckapparate hängende Thermometer  $\vartheta$  ab. Hierauf stellte ich bei vergrößerter Natronflamme nochmals mit möglichster Genauigkeit auf den betreffenden Streifen ein, löschte die Flamme zum zweiten mal aus, las die vier Quecksilberkuppen  $h_1, h_2, h_3, h_4$  ab und notirte die Beobachtungszeit  $t$ . Nun verschob ich das eine bewegliche Quecksilbergefäss soweit, bis sieben Interferenzstreifen am Fadenkreuz vorbeigegangen waren, nämlich um ungefähr 25 cm, wodurch das andere Gefäss um einen gleichen Betrag in entgegengesetzter Richtung sich zu bewegen gezwungen wurde, sodass eine Gesamtdruckänderung von etwa 50 cm eintrat; ich stellte dann das Fadenkreuz in der nämlichen sorgfältigen Weise auf den betreffenden Interferenzstreifen ein und notirte wiederum alle Ablesungen wie oben. In dieser Reihenfolge führte ich alle Beobachtungen aus und vollendete stets mindestens eine Reihe in unmittelbarer Aufeinanderfolge, mit durchschnittlich 5 bis 7 Minuten Zeitaufwand für jede Beobachtung. Die Reihen selbst variierte ich in der Weise, dass ich die Aufeinanderfolge der Druckvermehrungen und Druckvermindierungen in beiden Röhren abwechseln liess; die Resultate wurden von dieser Umkehrung der Versuchsanordnung nicht berührt.

Die ersten sechs Beobachtungsreihen, die mir genügende Resultate ergaben, stellte ich bei  $17^\circ$  an; ihre Ergebnisse liessen eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur er-



kennen. Ich veröffentlichte sie in meiner Dissertation<sup>1)</sup>, will sie dagegen hier übergehen, weil ich seither andere Beobachtungen bei viel grösseren Temperaturintervallen ausgeführt habe, und weil andererseits die mit einer neuen Wasserfüllung bei 18° ausgeführten Reihen noch eine weit bessere Uebereinstimmung der Beobachtungen untereinander zeigten. Bevor ich aber auf die letzteren eingehe, will ich noch einige Versuche erwähnen, welche ich zur Ermittlung von Fehlerquellen unternahm.

Um mich über allfällige störende Einwirkung der Compressionswärme zu informiren, führte ich Versuche mit ganz raschen, möglichst grossen Druckänderungen aus, ohne aber auf diese Weise Werthe zu erhalten, welche von den durch langsame Druckänderungen erhaltenen eine erkennbare Abweichung zeigten. Hr. Jamin und Hr. Quincke haben gleicher Weise eine solche Einwirkung nicht wahrgenommen. Ferner führte ich Beobachtungen mit jeder der beiden Röhren einzeln aus und versicherte mich durch dieselben, dass die Resultate die gleichen werden, ob man vermehrten oder verminderten Druck auf die Röhren wirken lässt. Die Beobachtungen, welche mir über die erwähnten Fragen Aufschluss geben sollten, habe ich ebenfalls in meiner Dissertation veröffentlicht. Dieselben ergaben ein negatives Resultat, d. h. sie liessen solche störenden Einflüsse nicht mit Sicherheit erkennen.

Ausser den früher erwähnten, von vornherein durch die Anordnung des Apparates vermiedenen Fehlerquellen hatte ich mein Augenmerk noch auf folgende Eventualitäten gerichtet: Es konnten die mit seitlich angeschmolzenen Ansätzen versehenen Glasröhren durch die zientlich beträchtlichen Druckdifferenzen von je zwei Atmosphären sich etwas krümmen, wodurch die die Röhren abschliessenden Glasplatten in schräger Stellung wie ein Jamin'scher Compensator eine Streifenverschiebung hervorzubringen im Stande sein würden. Ich konnte aber mit dem Kathetometer, welches ich auf eine scharfe Linie in der Mitte der Röhren einstellte,

---

1) L. Zehnder, Inauguraldissertation, Giessen 1887.



auch nicht einmal  $\frac{1}{100}$  mm Ausbiegung der langen Röhren entdecken, sodass wohl solche Fehler nicht von Einfluss waren. — Ferner konnten sich die 0,37 cm dicken, die Glasröhren abschliessenden planparallelen Glasplatten unter den starken Drucken ausbiegen und ebenfalls eine dem Jamin'schen Compensator ähnliche Wirkung hervorbringen, oder dieselben konnten unter dem variablen Drucke ihren Brechungsexponenten in fühlbarer Weise ändern. In diesem Sinne stellte ich besondere Versuche an mit ganz kurzen Röhren von nur 2 cm Länge und 0,75 cm lichter Weite, auf welche ich dieselben Glasplättchen an denjenigen Stellen aufkittete, welche der Versuchsanordnung mit den längeren Röhren entsprachen. Die Resultate der Beobachtungen mit den kurzen Röhren harmonirten vollständig mit denjenigen für die langen Röhren, nur waren begreiflicher Weise die Fehlergrenzen dabei sehr beträchtlich geworden. — Endlich musste ich mich noch vergewissern, ob bei Druckvermehrung in beiden Röhren zugleich die Interferenzstreifen ganz und gar unbeweglich blieben, was denn auch in der That der Fall war.

Zum Verständniss der folgenden Beobachtungsreihen mögen noch folgende Erläuterungen dienen:

Ausser den zufälligen bleibenden Verschiebungen der Interferenzstreifen beobachtete ich auch ein geringes, fortwährendes Wandern der Streifen, wie es sich leicht aus Vergleichen der mittleren Stellungen der Manometer (Beobachtungen 1, 7, 13 in Tabelle I etc.) ersehen lässt. Dieses Wandern erklärt sich zum Theil aus undichten Stellen der Rohrleitungen, zum Theil aus unregelmässigen Temperatureinflüssen auf den Interferentialrefractor, ferner aus der elastischen Nachwirkung der Schläuche und aus Erschütterungen, welche vom Beobachter oder von ausserhalb auf den Apparat übertragen worden waren. Ich hoffe, dasselbe bei dem neuen, in Ausführung begriffenen Apparate auf ein Minimum beschränken zu können; bei den bisherigen Versuchen glaubte ich demselben genügende Rechnung zu tragen, wenn ich die Gesamtänderung von Mittellage zu Mittellage auf die dazwischen vorgenommenen Einzelverschiebungen zu glei-

chen Theilen vertheilte. Die erwähnte elastische Nachwirkung der Schläuche machte sich ziemlich stark fühlbar, so dass ich mich veranlasst fand, die Beobachtungen nicht zu rasch nacheinander auszuführen, und überdies zuerst eine vorläufige und erst ein paar Minuten nachher die definitive Einstellung auf das Fadenkreuz vorzunehmen, wie ich es früher auseinandersetzte.

Meine Zahlenangaben sind ohne weiteres verständlich, wenn ich noch hinzufüge, dass in der mit  $p$  überschriebenen Columne die aus den Ablesungen der Quecksilberstände  $h_1, h_2, h_3, h_4$  sich ergebenden Druckdifferenzen zwischen den beiden Versuchsröhren, von einer Einstellung bis zur nächstfolgenden, in Centimeter Quecksilber, auf  $0^\circ$  reducirt, angegeben sind, unter Berücksichtigung desjenigen variablen Druckes, welcher der über dem Quecksilber stehenden Wassersäule entsprach, und mit der für das oben erwähnte Wandern der Streifen nöthig werdenden Correction. Die Entfernungen der Maassstäbe und die Höhe des ganzen Druckapparates erlaubten nicht immer eine Verschiebung um die gleiche Zahl von sieben Interferenzstreifen. Zur besseren Uebersicht habe ich aber alle Werthe auf sieben Streifen umgerechnet, durch Addition der einem Streifen entsprechenden Quecksilbersäule, wie sie sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus sämtlichen Beobachtungen berechnen liess. Für die Ergebnisse  $p$  sämtlicher Reihen berechnete ich die Mittelwerthe ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate, und endlich die mittleren Fehler der Resultate nach der Formel  $\pm \sqrt{\Sigma d^2 / n(n-1)}$ . — Die erhaltenen Zahlen entsprechen stets einer Vergrösserung des Brechungsexponenten mit zunehmender Dichte. (Siehe Tab. I p. 109.)

$\vartheta_m$  bedeutet die Temperaturmittelwerthe (in Centigraden),  $p_m$  die Druckmittelwerthe (in cm Hg) aus sämtlichen Einzelbeobachtungen einer Reihe. Der Raumersparniss halber habe ich nur diese eine Tabelle I in ihrer Vollständigkeit gegeben; in der folgenden Tabelle II sind nur noch die Ergebnisse aller Beobachtungsreihen enthalten. Darin haben  $L, \vartheta_m, p, p_m$  die bisherige Bedeutung, dagegen sind in den beiden neben  $\vartheta_1$  befindlichen Zeilen die Grenzwerte, zwischen

welchen die Temperaturen des ersten Thermometers langsam sich änderten, und neben  $\vartheta_2$  die entsprechenden Grenzwerte für das zweite Thermometer enthalten. (Siehe Tab. II p. 110.)

Tabelle I.

Glasröhren von der Länge:  $L = 41,587$ .

$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\vartheta$	$\ell$	$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$	$p$
18,0	18,0	18,7	4 <sup>b</sup> 49,5 <sup>m</sup>	74,64	87,21	87,34	74,01	49,36
18,0	18,0	18,9	59,9	74,93	62,07	112,42	74,54	49,37
18,0	18,0	19,0	5 6,9	73,97	36,70	137,51	75,27	49,38
18,0	18,0	19,1	14,9	73,57	14,61	159,05	76,22	49,34
18,0	18,0	19,1	21,0	73,65	36,40	137,71	75,64	49,34
18,0	18,0	19,1	27,0	73,86	61,67	112,68	75,09	49,37
18,0	18,0	19,2	32,8	74,18	86,93	87,60	74,64	49,62
18,0	18,0	19,2	37,2	74,66	112,25	62,31	74,25	49,49
18,0	18,0	19,2	45,0	75,38	137,54	36,91	73,87	49,27
18,0	18,0	19,2	52,3	76,28	159,14	14,99	73,53	49,34
18,0	18,0	19,2	58,3	75,84	137,72	36,53	73,67	49,58
18,0	18,1	19,2	6 5,4	75,39	112,63	61,84	73,93	49,40
18,0	18,1	19,3	11,5	75,00	87,46	86,93	74,30	
$\vartheta_m = 18,01^\circ$								$p_m = 49,41 \pm 0,03$

Die Versuche bei  $18^\circ$  sind im vergangenen Sommer ausgeführt worden, in einem Raume, welcher schon wochenlang immer angenähert dieselbe Temperatur von  $18^\circ$  besessen hatte. Aus diesem Grunde sind wohl diese Versuche so viel genauer ausgefallen, als die übrigen, im gegenwärtigen Winter ausgeführten Versuche, bei welchen ich die Temperaturen des Beobachtungsraumes immer stark variiren musste, um dieselben in die Nähe der Temperatur des Wasserbades zu bringen. Die früher erläuterte Einstellung der Streifen auf die Mitte des Fadenkreuzes liess sich, wenn man sich deutliche Interferenzstreifen verschaffte, sehr genau ausführen, mindestens auf ein Vierzigstelstreifen genau, wie sich aus den Versuchen bei  $18^\circ$  ergibt. Die zum Theil mehr als doppelt so grosse Unsicherheit bei allen übrigen Beobachtungen kann sich also nur durch schädliche äussere Temperatureinflüsse auf den Interferentialrefractor erklären lassen. Vorläufige Versuche, welche ich nebenbei mit Schwefelkohlenstoff anstellte, haben denn auch ergeben, dass ohne erkennbare äussere Veranlassung die Streifen sehr stark, manchmal um 1 bis 2 Streifenbreiten um eine Mittellage schwankten.

Tabelle II.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{L}$	41,580	42,063	42,063	41,581	41,582	41,582	41,582	41,582
$\vartheta_1$	$\begin{cases} -0,8 \\ -0,6 \end{cases}$	$\begin{cases} - \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} +0,2 \\ +0,5 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,4 \\ 0,8 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,7 \\ 2,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,8 \\ 2,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,7 \\ 3,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,3 \\ 3,1 \end{cases}$
$\vartheta_2$	$\begin{cases} -0,9 \\ -0,7 \end{cases}$	$\begin{cases} +0,06 \\ +0,06 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,3 \\ 0,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,4 \\ 0,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,6 \\ 2,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,8 \\ 2,6 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,7 \\ 3,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,1 \\ 2,9 \end{cases}$
$\vartheta_m$	-0,78	+0,06	0,42	1,05	2,62	2,67	2,92	3,10
$p$	$\begin{cases} 44,62 \\ 44,72 \\ 44,29 \\ 44,30 \\ 44,42 \\ 44,87 \\ 44,64 \\ 44,55 \\ 44,74 \\ 44,59 \\ 44,74 \\ 44,60 \end{cases}$	$\begin{cases} 43,59 \\ 44,00 \\ 45,09 \\ 44,72 \\ 43,99 \\ 43,84 \\ 44,23 \\ 44,00 \\ 44,44 \\ 44,12 \\ 44,14 \\ 44,36 \end{cases}$	$\begin{cases} 44,19 \\ 44,06 \\ 44,70 \\ 44,05 \\ 44,46 \\ 44,38 \\ 44,86 \\ 44,51 \\ 44,18 \\ 44,31 \\ 44,73 \\ 44,46 \end{cases}$	$\begin{cases} 45,37 \\ 45,23 \\ 45,08 \\ 45,01 \\ 45,29 \\ 45,38 \\ 45,26 \\ 44,92 \\ 45,13 \\ 44,77 \\ 45,27 \\ 45,26 \end{cases}$	$\begin{cases} 45,59 \\ 45,83 \\ 45,61 \\ 45,59 \\ 45,70 \\ 45,76 \\ 45,16 \\ 46,06 \\ 45,70 \\ 45,51 \\ 45,68 \\ 45,68 \end{cases}$	$\begin{cases} 46,02 \\ 45,69 \\ 45,49 \\ 45,64 \\ 45,93 \\ 45,62 \\ 45,15 \\ 45,60 \\ 45,85 \\ 45,56 \\ 45,89 \\ 45,64 \end{cases}$	$\begin{cases} 45,34 \\ 45,80 \\ 45,72 \\ 45,45 \\ 45,79 \\ 45,65 \\ 45,91 \\ 45,95 \\ 45,66 \\ 45,52 \\ 45,84 \\ 46,14 \end{cases}$	$\begin{cases} 45,96 \\ 45,53 \\ 45,83 \\ 45,54 \\ 45,76 \\ 45,99 \\ 45,94 \\ 45,95 \\ 45,98 \\ 46,10 \\ 45,70 \\ 46,03 \end{cases}$
$p_m$	$\begin{cases} 44,58 \\ \pm 0,05 \end{cases}$	$\begin{cases} 44,23 \\ \pm 0,12 \end{cases}$	$\begin{cases} 44,42 \\ \pm 0,08 \end{cases}$	$\begin{cases} 45,15 \\ \pm 0,05 \end{cases}$	$\begin{cases} 45,65 \\ \pm 0,08 \end{cases}$	$\begin{cases} 45,61 \\ \pm 0,07 \end{cases}$	$\begin{cases} 45,73 \\ \pm 0,06 \end{cases}$	$\begin{cases} 45,86 \\ \pm 0,05 \end{cases}$

Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$\bar{L}$	41,583	41,585	41,585	41,587	41,587	41,587	41,587	41,587	41,592
$\vartheta_1$	$\begin{cases} 5,0 \\ 5,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 8,8 \\ 9,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,0 \\ 9,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 12,9 \\ 13,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 13,1 \\ 13,3 \end{cases}$	$\begin{cases} 17,7 \\ 17,9 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,0 \\ 18,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 17,9 \\ 18,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 22,8 \\ 23,5 \end{cases}$
$\vartheta_2$	$\begin{cases} 4,9 \\ 4,9 \end{cases}$	$\begin{cases} 8,8 \\ 9,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 9,0 \\ 9,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 13,0 \\ 13,2 \end{cases}$	$\begin{cases} 13,2 \\ 13,4 \end{cases}$	$\begin{cases} 17,7 \\ 18,0 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,0 \\ 18,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,0 \\ 18,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 22,8 \\ 23,6 \end{cases}$
$\vartheta_m$	4,95	8,95	9,00	13,05	13,28	17,83	18,01	18,03	23,27
$p$	$\begin{cases} 46,33 \\ 46,56 \\ 46,39 \\ 46,32 \\ 46,38 \\ 46,63 \\ 46,59 \\ 45,94 \\ 46,31 \\ 46,16 \\ 46,22 \\ 46,40 \end{cases}$	$\begin{cases} 47,51 \\ 47,33 \\ 47,60 \\ 47,25 \\ 47,68 \\ 47,50 \\ 47,97 \\ 47,17 \\ 47,29 \\ 47,28 \\ 47,55 \\ 47,58 \end{cases}$	$\begin{cases} 47,30 \\ 47,29 \\ 47,56 \\ 47,09 \\ 47,35 \\ 47,73 \\ 47,28 \\ 47,26 \\ 47,50 \\ 47,28 \\ 47,11 \\ 47,62 \end{cases}$	$\begin{cases} 47,99 \\ 48,74 \\ 48,87 \\ 48,22 \\ 49,24 \\ 48,15 \\ 48,44 \\ 48,09 \\ 48,55 \\ 48,27 \\ 48,34 \\ 48,49 \end{cases}$	$\begin{cases} 48,24 \\ 48,48 \\ 48,57 \\ 48,39 \\ 48,53 \\ 48,33 \\ 48,62 \\ 48,57 \\ 48,00 \\ 48,07 \\ 48,85 \\ 48,26 \end{cases}$	$\begin{cases} 49,21 \\ 49,47 \\ 49,45 \\ 49,25 \\ 49,50 \\ 49,32 \\ 49,36 \\ 49,40 \\ 49,59 \\ 49,52 \\ 49,49 \\ 49,28 \end{cases}$	$\begin{cases} 49,36 \\ 49,37 \\ 49,38 \\ 49,34 \\ 49,34 \\ 49,37 \\ 49,62 \\ 49,49 \\ 49,27 \\ 49,34 \\ 49,58 \\ 49,40 \end{cases}$	$\begin{cases} 49,40 \\ 49,58 \\ 49,24 \\ 49,29 \\ 49,40 \\ 49,44 \\ 49,56 \\ 49,41 \\ 49,42 \\ 49,53 \\ 49,41 \\ 49,37 \end{cases}$	$\begin{cases} 50,68 \\ 50,04 \\ 50,28 \\ 50,01 \\ 50,47 \\ 50,50 \\ 50,09 \\ 50,40 \\ 50,45 \\ 50,27 \\ 50,24 \\ 50,39 \end{cases}$
$p_m$	$\begin{cases} 46,35 \\ \pm 0,06 \end{cases}$	$\begin{cases} 47,48 \\ \pm 0,07 \end{cases}$	$\begin{cases} 47,37 \\ \pm 0,06 \end{cases}$	$\begin{cases} 48,47 \\ \pm 0,10 \end{cases}$	$\begin{cases} 48,42 \\ \pm 0,07 \end{cases}$	$\begin{cases} 49,41 \\ \pm 0,03 \end{cases}$	$\begin{cases} 49,41 \\ \pm 0,03 \end{cases}$	$\begin{cases} 49,42 \\ \pm 0,03 \end{cases}$	$\begin{cases} 50,31 \\ \pm 0,06 \end{cases}$

Bei Wasser mögen ähnliche Erscheinungen, nur in weit geringerem Grade, aufgetreten sein, welchen wohl, ganz besonders bei grösseren Temperaturdifferenzen zwischen dem Wasserbehälter und der umgebenden Luft, die grössere Un-

sicherheit der Einzelbeobachtungen zur Last gelegt werden muss.

Zu den Versuchen in der Nähe von  $0^{\circ}$  möchte ich noch einige Erläuterungen geben. Die Beobachtungsreihen folgten sich mit absteigenden Temperaturen, nämlich  $+5$ ,  $+3$ ,  $+1,05$ ,  $-0,78^{\circ}$ . Um das Wasser in dem die Versuchsröhren umgebenden Glastroge ohne Gefahr auf  $0^{\circ}$  abkühlen zu können, hatte ich demselben eine geringe Menge Salzwasser zugesetzt. Aus Vergleichung meiner Zahlen mit Ergebnissen der Herren Prof. Röntgen und Dr. Schneider, auf welche ich später noch zurückkomme, drängte sich die Vermuthung auf, der aus meinen Versuchen für  $0^{\circ}$  interpolirte Werth sei um mehr als  $\frac{1}{2}$  Proc. zu gross gefunden worden, sodass das Wasser in den Röhren bei Versuch Nr. 1 in Wirklichkeit  $0^{\circ}$  hatte, während ich  $-0,78^{\circ}$  an den Thermometern ablas. Die Unterkühlung des Wassers war jedenfalls nicht über allen Zweifel erhaben; auch ist es bekanntlich sehr schwierig, ohne häufiges Umrühren eine grössere Wassermenge in einem auf höherer Temperatur befindlichen Aussenraume durchwegs auf constanter Temperatur zwischen 0 und  $4^{\circ}$  zu halten, weil wegen der Anomalie das wärmere Wasser zu Boden sinkt, das kältere sich oben lagert. Und bei meinen Versuchen lagen die Röhren gerade auf dem Boden des Wassertroges. Ich wiederholte also die Versuche bei  $0^{\circ}$ , und zwar diesmal mit Messingröhren. Zuerst wurde Eis über und rings um die Röhren in das Wasser des Troges eingetaucht, sodass jenes möglichst bis auf den Boden des Troges reichte. In einer vorläufigen Reihe von acht Beobachtungen fand ich dann für  $0^{\circ}$ :  $p = 44,70$  (statt 44,82) als Resultat, mit dem ziemlich bedeutenden mittleren Fehler  $\pm 0,13$ ; später, als das Eis nicht mehr ganz zum Boden reichte, jedoch immerhin noch bis zu den Versuchsröhren, fand ich wieder fast genau den früheren interpolirten Werth,  $p = 44,81 \pm 0,08$  (Versuch Nr. 3). Schliesslich wurde eine über 2 cm dicke Eisplatte von der Breite und Länge des Glastroges hergestellt und unter die mit Bleigewichten beschwerten Röhren gebracht; hierauf füllte man den ganzen neben und über den Röhren befindlichen Raum des Troges noch mit Eis aus und goss

Wasser von nahezu  $0^\circ$  hinzu, bis die Röhren genügend von Wasser bedeckt waren. Bei diesen Versuchen wurde ein einziges empfindliches Thermometer in die Mitte des Troges, zwischen die beiden Röhren gestellt, sodass das Gefäss des Thermometers genau in der Höhe der Röhren und rings von Eis umgeben war. Die auf diese Weise ausgeführte Beobachtungsreihe (Nr. 2) ergab  $p = 44,73 \pm 0,12$ . Endlich konnte ich noch eine weitere Reihe im gleichen Zustande des Troges und mit absolut auf  $0,06^\circ$  bleibendem Thermometer beginnen. Während derselben trat aber ein Thaubeschlag auf dem Troge ein, welcher die Streifen immer undeutlicher werden liess, und welcher das Einstellen schliesslich völlig verhinderte. Von dieser Reihe sind höchstens acht Beobachtungen brauchbar, welche das Resultat  $p = 44,59 \pm 0,14$  ergaben. Möglicherweise würde der Werth von  $p$  weiter heruntergedrückt, wenn sich die Temperatur des in den Versuchsröhren befindlichen Wassers mit grösserer Sicherheit feststellen liesse. — Alle bei dieser Discussion mitgetheilten Werthe von  $p$  wurden aus den Versuchen mit den Messingröhren von etwas grösserer Länge auf die frühere Länge der Glasröhren, und von der etwas über  $0^\circ$  befindlichen Temperatur auf  $0^\circ$  reducirt, damit sie sich untereinander besser vergleichen lassen.

Die obenstehende Tabelle habe ich nach aufsteigenden Mitteltemperaturen geordnet, damit die Abhängigkeit der Aenderungen von der Temperatur sich leicht erkennen lässt. Ich will ausserdem noch die Aenderung des Brechungsexponenten für eine Atmosphäre Druckänderung bei meinen verschiedenen Beobachtungstemperaturen berechnen.

Ist  $L$  die Länge der mit Wasser gefüllten Versuchsröhre, und lässt man  $m$  Interferenzstreifen von homogenem Lichte mit der Wellenlänge  $\lambda$  in Luft,  $\lambda'$  in Wasser am Fadenkreuze des Beobachtungsfernrohres vorbeiwandern, so ergibt sich, wenn man noch mit  $n$  und  $n_1$  die resp. Brechungsexponenten vor und nach der Druckänderung bezeichnet:

$$(8) \quad \frac{L}{m\lambda'} = \frac{n}{n_1 - n},$$

oder weil:

$\lambda = n\lambda'$  ist, so wird:

$$(9) \quad n_1 - n = \frac{m\lambda}{L}.$$

Daraus erhält man die Aenderung des Brechungsexponenten für 1 Atmosphäre Druckänderung, wenn man für  $m$  die dieser Druckänderung entsprechende Streifenverschiebung und für  $L$  die jeweiligen dem Versuche entsprechende mittlere Länge einer Versuchsröhre einsetzt. Sei  $m_1$  die Streifenverschiebung für die Druckänderung von 1 Atmosphäre, so wird demnach:

$$n_1 - n = \frac{m_1\lambda}{L} = \frac{76m\lambda}{pL},$$

die Aenderung des Brechungsexponenten bei 1 Atmosphäre Druckänderung. Zur Berechnung derselben führe ich in diese Formel folgende Zahlenwerthe ein:

$m = 7$  Interferenzstreifen;

$\lambda = 58,95 \cdot 10^{-8}$  cm für die Wellenlänge des Natronlichtes, nach Hrn. van der Willigen<sup>1)</sup>;

$L = 41,587$  cm als mittlere Länge einer Glasröhre bei den Versuchen von 18°, mit dem Comparator auf's sorgfältigste gemessen und auf ein vom Normalaichungsamt in Berlin mit einer Fehlertabelle versehenes Normalmeter reducirt; ferner

$L = 41,588$  cm als mittlere Länge einer Glasröhre bei 16,1°, nach der neuen Kittung, also für die übrigen Versuche mit Hülfe des mittleren bekannten Ausdehnungscoefficienten des Glases auf die jeweilige Versuchstemperatur reducirt; endlich

$L = 42,072$  cm als mittlere Länge einer Messingröhre bei 11,4°, wie sie bei den letzten Versuchen nahe an 0° Verwendung fanden;

$p$  = den aus den einzelnen Beobachtungsreihen berechneten, auf 45° Breite und Meereshöhe reducirten Mittelwerthen.

In der folgenden Tabelle sind für die mittleren Versuchstemperaturen  $\vartheta$  die entsprechenden mittleren Druckänderungen  $p$ , wie sie sich für sieben Interferenzstreifen direct

<sup>1)</sup> van der Willigen, Mém. d'Opt. phys. 2. Harlem 1868.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXIV.



aus den Beobachtungsreihen (für Giessen) ergeben haben, sowie die daraus berechneten Aenderungen der Brechungsexponenten  $n_1 - n$  für 1 Atmosphäre Druckänderung (in 45° Breite und Meereshöhe) enthalten. Die mit Messingröhren gefundenen Werthe von  $p$  sind auf die Länge der Glasröhren reducirt.

Tabelle III.

$\vartheta$	$p$	$(n_1 - n) \cdot 10^6$	$\left(\frac{n_1 - n}{n - 1}\right) \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^6$
-0,78	44,58	16,91	—	—
interpol.(0,00)	44,82	16,82	50,40	—
+0,06	44,75	16,85	50,49	51,2
0,42	44,93	16,78	50,28	—
1,05	45,15	16,69	50,01	—
2,62	45,65	16,51	49,47	—
2,67	45,61	16,53	49,53	—
2,92	45,73	16,48	49,38	—
3,10	45,86	16,44	49,26	—
4,95	46,35	16,26	48,73	—
8,95	47,48	15,87	47,58	—
9,00	47,37	15,91	47,70	48,1
13,05	48,47	15,55	46,64	—
13,28	48,42	15,56	46,67	—
17,88	49,41	15,25	45,79	—
18,01	49,41	15,25	45,79	46,2
18,03	49,42	15,25	45,79	—
23,27	50,31	14,98	45,03	—

Der Werth für  $0^\circ$  ist aus den Werthen für  $-0,78$  und  $+1,05^\circ$  interpolirt. Die Aenderungen der Brechungsexponenten bei den verschiedenen Temperaturen habe ich in ein Coordinatennetz eingetragen, diese als Abscissen, jene als Ordinaten (Fig. 10). Die Curve fällt bei  $0^\circ$  ziemlich steil ab, bildet aber bei steigenden Temperaturen immer kleinere Winkel mit der Abscissenaxe. Es müssen also allfällige Fehler in der Temperaturbestimmung ganz besonders bei  $0^\circ$  einen wesentlichen Einfluss auf die gefundenen Werthe von  $n_1 - n$  haben, während bei den höheren Temperaturen ein solcher Einfluss sich weniger geltend macht. Ferner ist zu bemerken, dass die Curve bei  $0^\circ$  besonders dann nahezu in eine Gerade übergehen würde, wenn der unter  $0^\circ$  beobachtete Werth richtig wäre. Combinirt man diese beiden Umstände mit den früher (p. 111) von mir erhobenen Bedenken, so



erkennt man leicht, dass in der That die für  $p$  bei  $0^0$  gefundenen Werthe etwas zu gross, also die für  $n_1 - n$  berechneten etwas zu klein sein könnten.

Die Experimentaluntersuchungen, welche sich auf die Aenderungen der Brechungsexponenten beziehen, wurden meistens zu dem Zwecke angestellt, um über die Constanz des sogenannten specifischen Brechungsvermögens oder einer ähnlichen Beziehung ein Urtheil zu fällen. Die Herren Gladstone und Dale<sup>1)</sup> haben die Aenderung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten mit der Temperatur untersucht und den Quotienten  $(n-1)/d$  annähernd constant gefunden, wenn sie mit  $d$  die Dichte der Flüssigkeiten bezeichneten. Aus ähnlichen, fast gleichzeitigen Versuchen von Hrn. Landolt<sup>2)</sup> geht die Constanz dieses Quotienten mit noch grösserer Annäherung hervor, während später Hr. Rühlmann<sup>3)</sup> und Hr. Wüllner<sup>4)</sup> bei ihren eigenen Versuchen die Quotienten  $(n-1)/d$  nicht genau constant fanden. Hr. Jamin<sup>5)</sup> fand andererseits aus den früher erwähnten Versuchen mit Druckänderungen  $(n^2-1)/d$  constant. Hr. Mascart<sup>6)</sup> bestritt die Constanz beider Quotienten, und Hr. Quincke<sup>7)</sup> entschied sich für  $(n-1)/d$ . Endlich haben die Herren L. Lorenz<sup>8)</sup> und H. A. Lorentz<sup>9)</sup> unabhängig voneinander und auf verschiedenen Wegen eine neue Refractionsconstante gefunden, nämlich  $(n^2-1)/(n^2+2) \cdot 1/d$ , und es ergab sich wirklich aus Versuchen der Herren Lorenz<sup>8)</sup> und Prytz<sup>10)</sup> die Richtigkeit dieser Beziehung, wenn sie die Werthe der Brechungsexponenten für Flüssigkeiten und für ihre Dämpfe bestimmten.

Meines Wissens hat nur Hr. Wüllner die Dichtigkeit

- 1) Gladstone u. Dale, Phil. Trans. 153. p. 317. 1863.
- 2) Landolt, Pogg. Ann. 123. p. 595. 1864.
- 3) Rühlmann, Pogg. Ann. 132. p. 1. 1867.
- 4) Wüllner, Pogg. Ann. 133. p. 1. 1868.
- 5) Jamin, Ann. de chim. et de phys. 52. p. 163. 1858.
- 6) Mascart, Pogg. Ann. 153. p. 154. 1874.
- 7) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 401. 1883.
- 8) L. Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 70. 1880.
- 9) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 9. p. 641. 1880.
- 10) Prytz, Wied. Ann. 11. p. 104. 1880.

der von ihm untersuchten Flüssigkeiten selbst bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; gleicherweise hat auch Hr. Quincke die Compressibilität seiner Flüssigkeiten selbst untersucht. Zweifellos sollen nur solche Werthe der Brechungsexponenten und der Dichten miteinander combinirt werden, welche genau an denselben Substanzen beobachtet worden sind. Weil nun im hiesigen physikalischen Institute die Compressibilität des nämlichen destillirten Wassers von Hrn. Prof. Röntgen und Hrn. Dr. Schneider bei 0, 9 und 18° bestimmt worden ist, so lassen sich ihre Ergebnisse und die meinigen ohne weiteres vergleichen, und lässt sich demnach ein Schluss auf jene Refractionsconstanten ziehen.

Für die Dichte des Wassers bei verschiedenem Drucke besteht die Relation:

$$(10) \quad \frac{d_1}{d} = 1 + \mu \frac{p}{76},$$

wenn  $\mu$  den cubischen Compressibilitätscoefficienten,  $p$  den Ueberdruck in Centimetern Quecksilber bezeichnet. Bestimmen wir nun  $d_1/d$  aus der Annahme der Constanz des specifischen Brechungsvermögens, also:

$$(11) \quad \frac{d_1}{d} = \frac{n_1 - 1}{n - 1} = 1 + \frac{n_1 - n}{n - 1},$$

und nehmen wir an,  $d_1$  und  $n_1$  beziehen sich auf 1 Atmosphäre Ueberdruck, also auf  $p = 76$ , so muss ganz einfach:

$$(12) \quad \mu = \frac{n_1 - n}{n - 1}$$

sein, wenn die Annahme  $(n - 1)/d = \text{const.}$  der Wirklichkeit entsprechen soll.

In der vierten Columne von Tab. III habe ich die Quotienten  $(n_1 - n)/(n - 1)$  angegeben und in der fünften Columne die von den Herren Prof. Röntgen und Dr. Schneider für den Compressibilitätscoefficienten  $\mu$  als vorläufig richtig betrachteten Werthe<sup>1)</sup> eingetragen. Ich setzte dabei für die Brechungsexponenten  $n$  die interpolirten Werthe des Hrn. Rühlmann<sup>2)</sup> ein. Die Differenzen zwischen den beiderseits gefundenen Resultaten sind relativ geringe; sie betragen vier

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. 33. p. 644. 1888.

2) Rühlmann, Pogg. Ann. 132. p. 1. 1867.

Einheiten der als sicher angenommenen letzten Stelle der in der fünften Columne stehenden Zahlen bei 18 und bei 9°, dagegen sieben Einheiten bei 0°. Um diese constante Differenz bei den beiden höheren Temperaturen mit dem Landolt'schen Gesetze verträglich zu machen, müssten die Grundlagen der Berechnung der wahren Compressibilität des Wassers aus der wirklich beobachteten scheinbaren Compressibilität des Wassers und des Steinsalzes nicht richtig sein<sup>1)</sup>, und ausserdem müssten von mir die Temperaturen nahe an 0° um etwa  $\frac{7}{10}^\circ$  falsch bestimmt worden sein, wie ich schon früher (p. 111) erwähnte. Jedenfalls darf man aber aus diesen Versuchen auf eine ganz bedeutende Annäherung des Landolt'schen Gesetzes  $(n-1)/d = \text{const.}$  an die Wirklichkeit schliessen, während sich umgekehrt die Beziehungen  $(n^2-1)/d = \text{const.}$  und  $(n^2-1)/(n^2+2) \cdot 1/d = \text{const.}$  gar nicht bestätigen. Erstere würde für den Compressibilitätscoefficienten  $\mu$  des Wassers bei 18° den Werth 0,0000523, letztere dagegen 0,0000415 liefern, Werthe, welche mit der Wirklichkeit unmöglich übereinstimmen können.

Bekanntlich ist von Hrn. Landolt auf Grundlage der Beziehung  $(n-1)/d = \text{const.}$  ein Mischungsgesetz aufgestellt worden. Es ist mir nun gelungen, diesem Mischungsgesetze für Substanzen, welche bei der Mischung keine Contraction zeigen, eine theoretische Grundlage zu geben, wie die folgenden Auseinandersetzungen zeigen mögen.<sup>2)</sup>

Man denke sich in eine verticale Röhre von constantem Querschnitte verschiedene mischbare Flüssigkeiten mit so grosser Vorsicht eingegossen, dass sie sich nicht mischen, sondern sich übereinander lagern, ihren Dichten entsprechend.

$P_i$  seien die Gewichte,

$V_i$  die Volumina,

$h_i$  die entsprechenden Höhen der Flüssigkeitssäulen in jener Röhre, ferner

$d_i$  die Dichten,

1) Vgl. Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. 33. p. 644. 1888.

2) Vgl. Christiansen, Wied. Ann. 23. p. 805. 1884, worauf ich erst nach Veröffentlichung meiner Dissertation aufmerksam gemacht wurde.

$n_i$  die Brechungsexponenten derselben gegen den luft-leeren Raum, und

$v_i$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in denselben; die nämlichen Buchstaben ohne Index sollen dagegen die analoge Bedeutung für die Gesammtheit aller Flüssigkeiten haben. Wenn man sich nun einen Lichtstrahl in der Richtung der Röhrenaxe alle Flüssigkeiten durchsetzend vorstellt, so hat derselbe in der ersten Flüssigkeit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v_1$ , in der zweiten  $v_2$  u. s. f.; die Wege, die er zu durchlaufen hat, sind  $h_1, h_2, \dots$ , folglich ist die für den ganzen Weg nöthige Zeit:

$$(13) \quad T = \sum \left( \frac{h_i}{v_i} \right) = \frac{\sum (h_i)}{v}.$$

$v$  bedeutet dabei die (hypothetische) gleichförmige Geschwindigkeit, mit welcher der Strahl die ganze Höhe aller Flüssigkeiten zusammen in der gleichen Zeit  $T$  durchsetzen könnte. Lässt man nun die ganzen Flüssigkeiten sich vollkommen mischen, unter der Voraussetzung, dass dabei keinerlei Volumenänderung eintritt, so muss jener Lichtstrahl doch genau so viele Molecüle jeder einzelnen Flüssigkeit durchlaufen, wie zuvor. Es wird somit der genau gleiche Theil  $h_1$  des Gesamtweges in der ersten Flüssigkeit,  $h_2$  in der zweiten u. s. f. vom Strahle durchsetzt, wenn auch diese Wege  $h_i$  aus noch so viel einzelnen kleinen Wegen zu summiren sind. Die obige Summationsgleichung bleibt folglich ohne weiteres bestehen; wir können ihre beiden Seiten mit dem Röhrenquerschnitte multipliciren und erhalten so die Volumina in derselben, nämlich:

$$\sum \left( \frac{V_i}{v_i} \right) = \frac{\sum (V_i)}{v},$$

oder, wenn wir die Gewichte und die Dichten einführen:

$$\sum \left( \frac{P_i}{d_i v_i} \right) = \frac{1}{v} \sum \left( \frac{P_i}{d_i} \right).$$

Lassen wir noch statt der Lichtgeschwindigkeiten die Brechungsexponenten der betreffenden Flüssigkeiten in die Gleichung eintreten, so erhalten wir:

$$\Sigma \left( \frac{P_i n_i}{d_i} \right) = n \Sigma \left( \frac{P_i}{d_i} \right) = \frac{n}{d} \Sigma (P_i),$$

wenn wir die Dichte der Mischung mit  $d$  bezeichnen. Die ganze Entwicklung ist natürlich nur dann gültig, wenn bei dem Vermischen der Flüssigkeiten keine Contraction eintritt. Weil mit  $P$  das Gewicht der gesammten Mischung bezeichnet worden ist, so ergibt sich ohne weiteres:

$$(14) \quad P \frac{n}{d} = P_1 \frac{n_1}{d_1} + P_2 \frac{n_2}{d_2} + \dots$$

Daraus folgt nun auch das Mischungsgesetz, welches auf Grundlage des Quotienten  $(n-1)/d$  aufgebaut wurde. Subtrahirt man nämlich auf beiden Seiten  $V = P/d$ , nachdem man zuerst auf der rechten Seite  $P/d$  in die einzelnen Summanden  $P_i/d_i$  zerlegt hat, so erhält man:

$$P \frac{n-1}{d} = P_1 \frac{n_1-1}{d_1} + P_2 \frac{n_2-1}{d_2} + \dots$$

Die Gültigkeit dieses Mischungsgesetzes beruht sonach nicht auf der Annahme der Constanz des Quotienten  $(n-1)/d$ .

Es ist gewiss merkwürdig, dass sich dieses Mischungsgesetz mit Leichtigkeit ableiten lässt, während eine theoretische Ableitung der Beziehung  $(n-1)/d = \text{const.}$  schon oft vergeblich versucht worden ist. Ich glaube aber, eine ganz ähnlich gebaute Gleichung mit dem eben abgeleiteten Mischungsgesetze in Einklang bringen zu können, und will deshalb meine Anschauungen in Folgendem näher erläutern.<sup>1)</sup>

Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen über atomistische Zusammensetzung besteht jeder Körper aus einer gewissen Anzahl von sogenannten körperlichen Molecülen, welche in bestimmten, von Aether erfüllten Zwischenräumen voneinander gelagert sind. Den Aether denkt man sich um diese körperlichen Molecüle in Schichten gelagert, und zwar in um so dichteren Schichten, je kleiner die Durchmesser der letzteren sind. Weil man nun die Entfernungen der körperlichen Molecüle im Verhältniss zu ihrer Grösse als relativ bedeutend annimmt, so wird der grösste Theil des in

1) Vgl. C. E. de Klercker, Beibl. 7. p. 890. 1883. Die betreffende Originalarbeit war mir leider noch nicht zugänglich.

$n_i$  die Brechungsexponenten derselben gegen den luft-leeren Raum, und

$v_i$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in denselben; die nämlichen Buchstaben ohne Index sollen dagegen die analoge Bedeutung für die Gesamtheit aller Flüssigkeiten haben. Wenn man sich nun einen Lichtstrahl in der Richtung der Röhrenaxe alle Flüssigkeiten durchsetzend vorstellt, so hat derselbe in der ersten Flüssigkeit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v_1$ , in der zweiten  $v_2$  u. s. f.; die Wege, die er zu durchlaufen hat, sind  $h_1, h_2, \dots$ , folglich ist die für den ganzen Weg nöthige Zeit:

$$(13) \quad T = \sum \left( \frac{h_i}{v_i} \right) = \frac{\sum (h_i)}{v}.$$

$v$  bedeutet dabei die (hypothetische) gleichförmige Geschwindigkeit, mit welcher der Strahl die ganze Höhe aller Flüssigkeiten zusammen in der gleichen Zeit  $T$  durchsetzen könnte. Lässt man nun die ganzen Flüssigkeiten sich vollkommen mischen, unter der Voraussetzung, dass dabei keinerlei Volumenänderung eintritt, so muss jener Lichtstrahl doch genau so viele Moleküle jeder einzelnen Flüssigkeit durchlaufen, wie zuvor. Es wird somit der genau gleiche Theil  $h_1$  des Gesamtweges in der ersten Flüssigkeit,  $h_2$  in der zweiten u. s. f. vom Strahle durchsetzt, wenn auch diese Wege  $h_i$  aus noch so viel einzelnen kleinen Wegen zu summiren sind. Die obige Summationsgleichung bleibt folglich ohne weiteres bestehen; wir können ihre beiden Seiten mit dem Röhrenquerschnitte multipliciren und erhalten so die Volumina in derselben, nämlich:

$$\sum \left( \frac{V_i}{v_i} \right) = \frac{\sum (V_i)}{v},$$

oder, wenn wir die Gewichte und die Dichten einführen:

$$\sum \left( \frac{P_i}{d_i v_i} \right) = \frac{1}{v} \sum \left( \frac{P_i}{d_i} \right).$$

Lassen wir noch statt der Lichtgeschwindigkeiten die Brechungsexponenten der betreffenden Flüssigkeiten in die Gleichung eintreten, so erhalten wir:

$$\Sigma \left( \frac{P_i n_i}{d_i} \right) = n \Sigma \left( \frac{P_i}{d_i} \right) = \frac{n}{d} \Sigma (P_i),$$

wenn wir die Dichte der Mischung mit  $d$  bezeichnen. Die ganze Entwicklung ist natürlich nur dann gültig, wenn bei dem Vermischen der Flüssigkeiten keine Contraction eintritt. Weil mit  $P$  das Gewicht der gesammten Mischung bezeichnet worden ist, so ergibt sich ohne weiteres:

$$(14) \quad P \frac{n}{d} = P_1 \frac{n_1}{d_1} + P_2 \frac{n_2}{d_2} + \dots$$

Daraus folgt nun auch das Mischungsgesetz, welches auf Grundlage des Quotienten  $(n-1)/d$  aufgebaut wurde. Subtrahirt man nämlich auf beiden Seiten  $V = P/d$ , nachdem man zuerst auf der rechten Seite  $P/d$  in die einzelnen Summanden  $P_i/d_i$  zerlegt hat, so erhält man:

$$P \frac{n-1}{d} = P_1 \frac{n_1-1}{d_1} + P_2 \frac{n_2-1}{d_2} + \dots$$

Die Gültigkeit dieses Mischungsgesetzes beruht sonach nicht auf der Annahme der Constanz des Quotienten  $(n-1)/d$ .

Es ist gewiss merkwürdig, dass sich dieses Mischungsgesetz mit Leichtigkeit ableiten lässt, während eine theoretische Ableitung der Beziehung  $(n-1)/d = \text{const.}$  schon oft vergeblich versucht worden ist. Ich glaube aber, eine ganz ähnlich gebaute Gleichung mit dem eben abgeleiteten Mischungsgesetze in Einklang bringen zu können, und will deshalb meine Anschauungen in Folgendem näher erläutern.<sup>1)</sup>

Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen über atomistische Zusammensetzung besteht jeder Körper aus einer gewissen Anzahl von sogenannten körperlichen Moleculen, welche in bestimmten, von Aether erfüllten Zwischenräumen voneinander gelagert sind. Den Aether denkt man sich um diese körperlichen Molecüle in Schichten gelagert, und zwar in um so dichteren Schichten, je kleiner die Durchmesser der letzteren sind. Weil man nun die Entfernungen der körperlichen Molecüle im Verhältniss zu ihrer Grösse als relativ bedeutend annimmt, so wird der grösste Theil des in

1) Vgl. C. E. de Klercker, Beibl. 7. p. 890. 1883. Die betreffende Originalarbeit war mir leider noch nicht zugänglich.

ihren Zwischenräumen befindlichen Aethers annähernd gleiche Dichte besitzen; nur die körperlichen Molecüle werden gewissermassen von verdichteten Aetherhüllen umgeben sein. — Man muss ausserdem annehmen, dass alle Körper für den Aether durchlässig sind, sodass die Aethermolecüle mit einer gewissen Leichtigkeit zwischen den körperlichen Molecülen durchtreten können. Daraus schliesse ich nun, ein auf kleineres Volumen zusammengedrückter Körper habe einen Theil des vorher (im nicht zusammengedrückten Zustande) in ihm befindlichen Aethers ausgestossen. Offenbar wird bei diesem Vorgange nicht der direct um die körperlichen Molecüle gelagerte, verdichtete, sondern in erster Linie nur der den grössten Theil des betreffenden Raumes erfüllende, weniger dichte Aether ausgetrieben werden. Den nicht zusammengedrückten Körper kann man demzufolge als eine Mischung des zusammengedrückten Körpers mit dem bei der Zusammendrückung entwichenen Aether auffassen und das oben abgeleitete Mischungsgesetz auf denselben anwenden.

Um die Vorgänge klarer und anschaulicher darstellen zu können, denke ich mir einen isotropen Körper, speciell eine Flüssigkeit, der betreffenden Druckänderung unterworfen. Ganz entsprechend den früher gemachten vereinfachenden Annahmen, sei diese Flüssigkeit in eine Röhre von constantem Querschnitte eingegossen; die Röhre soll bei den vorzunehmenden Druckänderungen keiner Querschnittsänderung unterworfen sein. Das Volumen der Flüssigkeit sei  $V$ , die Höhe der Säule  $h$ . Die Flüssigkeit soll durch äusseren Druck auf das kleinere Volumen  $V_1$  zusammengedrückt und also die Höhe der Säule dadurch proportional auf  $h_1$  verringert werden. Denkt man sich nun den Raum der Volumenverminderung, also  $V - V_1$ , mit Aether von der Dichte und dem Brechungsexponenten des zum grössten Theil den Raum der Flüssigkeit erfüllenden, weniger dichten Aethers angefüllt, so kann man die Ausdehnung als eine Mischung der zusammengedrückten Flüssigkeit mit einem Volumen  $V - V_1$  des betrachteten Aethers auffassen und direct von dem Mischungsgesetze Gebrauch machen.

Führt man statt der Volumina die gleichbedeutenden



Quotienten  $P/d$  für die nicht zusammengedrückte,  $(P-p)/d_1$  für die zusammengedrückte Flüssigkeit ein, wobei  $p$  das Gewicht des bei der Mischung eingetretenen Aethers bezeichnen mag, und bezeichnet man mit  $n$ , resp.  $n_1$  die diesen beiden Zuständen entsprechenden Brechungsexponenten der Flüssigkeit, mit  $\nu$  dagegen den Brechungsexponenten des in der Flüssigkeit befindlichen Aethers geringster Dichte, so hat man unter Anwendung des zuletzt abgeleiteten Mischungsgesetzes 14) folgende Gleichung:

$$\frac{P}{d} n = \frac{P-p}{d_1} n_1 + \left( \frac{P}{d} - \frac{P-p}{d_1} \right) \nu.^{1)}$$

Das Gewicht  $p$  erscheint nur in der Differenz  $P-p$ . Vernachlässigt man diese im Vergleich zu  $P$  ausserordentlich kleine Grösse, und dividirt man durch die Gewichte  $P$ , so erhält man nach leichter Umformung die Beziehung:

$$(15) \quad \frac{n - \nu}{d} = \frac{n_1 - \nu}{d_1} = \text{const.}$$

Wäre der Brechungsexponent  $\nu$  des Aethers, welchen ich mit dem zusammengedrückten Körper gemischt gedacht habe, genau gleich demjenigen des Weltäthers, also genau gleich der Einheit, so wäre die einfachere Beziehung  $(n-1)/d = \text{const.}$  erfüllt. Nach meiner Vermuthung ist der Brechungsexponent  $\nu$  des zwischen den körperlichen Moleculen gelagerten Aethers jederzeit grösser als Eins, also grösser als der Brechungsexponent des freien Weltäthers. Würde sich aber dennoch aus genauen Experimentaluntersuchungen der Werth von  $\nu$  vermittelst der Gleichung (15) kleiner als Eins ergeben, so würde das einfach heissen, der Körper treibe bei der Volumenverminderung, welcher er unterworfen wird, einen geringeren Theil seines Aethers aus, als ich meinen einfachen Betrachtungen zu Grunde legte.

Phys. Inst. d. Univ. Giessen, 16. Febr. 1888.

1) Die Brechungsexponenten  $n$  und  $n_1$  würden sich gleicherweise mit Hilfe des Mischungsgesetzes durch Summation, bezw. Integration ableiten lassen, wenn die Volumina und Brechungsexponenten aller den Körper erfüllenden körperlichen und Aethermoleculé bekannt wären.

## VII. Wechselströme und Electrolyte; von Samuel Sheldon.

### § 1. Einleitung.

Zwei wesentlich verschiedene Methoden zur Bestimmung des electrischen Widerstandes von Flüssigkeiten sind in Gebrauch; die eine besteht in der Anwendung von constanten Strömen, die andere von Wechselströmen; die erstere theilt sich in zwei Classen, deren Unterscheidung beruht auf der Abwesenheit einer Polarisation der Electroden oder auf der Annahme, dass diese während der Beobachtungen constant bleibt; die zweite setzt eine in den Resultaten unmerkliche Polarisation voraus. Diese letztere Methode wurde von Prof. F. Kohlrausch eingeführt und ist als die bequemste seitdem die gebräuchlichste geworden.

Die Genauigkeit der so gelieferten Resultate wird aber noch immer von manchen Physikern mit Misstrauen betrachtet. Besonders ist dieses der Fall mit denjenigen, welche die Methode constanten Stromes mit electrometrischer Messung vorziehen.<sup>1)</sup>

Kohlrausch stellte eine gründliche Erörterung<sup>2)</sup> an über die Umstände, welche die Genauigkeit der Methode beeinflussen könnten, und controlirte seine Resultate durch experimentelle Versuche. Später verglich Tollinger<sup>3)</sup> die Resultate von Messungen mit Wechsel- und constanten Strömen und fand, mit Rücksicht auf die Beobachtungsfehler, identische Werthe. Er brauchte Lösungen von verhältnissmässig grosser Concentration. (Verdünnteste war LiCl vom Moleculargehalt 0,5 ca.). Ostwald machte eine ähnliche Versuchsreihe<sup>4)</sup> mit demselben Resultate meistens an organi-

1) Bouty u. Foussereau, Journ. d. Phys. (2) 4. p. 419. 1885.

2) Kohlrausch, Götting. Nachr. 1869. p. 1; 1872. p. 459; Pogg. Ann. 148. p. 149. 1873; Wied. Ann. 6. p. 5. 1879; 26. p. 168. 1885; K. u. Nippoldt, Pogg. Ann. 138. p. 296. 1869; K. u. Grotrian, Pogg. Ann. 154. p. 10. 1875.

3) Tollinger, Wied. Ann. 1. p. 310. 1877.

4) Ostwald, Journ. für prakt. Chemie 31. p. 219. 1885.

schen Säuren, weil er vorher viele Messungen von organischen Lösungen mit Wechselströmen angestellt hatte.

Von den genannten Beobachtern ist die Methode der Wechselströme, wenn sie richtig gebraucht wurde, stets einwurfsfrei gefunden worden.

Die Herren Bouty und Foussereau machten ebenfalls eine Vergleichung<sup>1)</sup> der beiden Methoden, von dieser Arbeit wollen wir nachher sprechen, § 10.

An concentrirteren Lösungen die Methode noch einmal zu prüfen, würde überflüssig sein. Da bei verdünnten Lösungen einige Umstände sich ändern, und hier noch nicht so zahlreiche Prüfungen vorliegen, so wurde die vorliegende Arbeit auf Veranlassung des Hrn. Prof. F. Kohlrausch unternommen.

Um den Resultaten eine übersichtliche Gestalt zu geben, beschränkte ich mich nicht auf die blosse Kritik, sondern untersuchte Lösungen von  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\frac{1}{4} \text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\frac{1}{4} \text{MgSO}_4$ , und zwar von jeder neun verschiedene Concentrationen von  $m = 1$  bis  $m = 0,0006$ , und das Resultat ergab, dass in jedem Falle das Leitungsvermögen mit Wechselströmen bestimmt merklich identisch mit dem mittelst constanter Ströme bestimmten war.

Differentialelectrometer. Bevor ich eine Beschreibung der angewandten Methode gebe, möchte ich einige Versuche erwähnen, den Widerstand der Lösungen mit constanten Strömen electrometrisch mittelst einer Differenzmethode zu messen (s. Fig. 1). Ein constanter Strom wurde durch einen Rheostaten und die zu untersuchende Lösung geschickt. Die letztere befand sich in einem Gefäß, § 3, welches ausser den Hauptelectroden zwei secundäre enthielt, mittelst deren die Potentialdifferenz zwischen zwei festen Punkten der Lösung

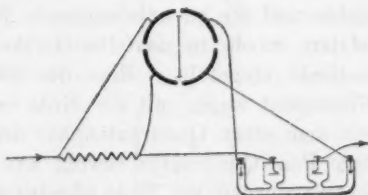


Fig. 1.

1) Bouty u. Foussereau l. c. p. 419 ff. 1885.

gemessen werden konnte. Verbindungen wurden zwischen den zwei Enden des Drahtwiderstandes und zwei auf derselben Seite der Nadel eines Quadrantelectrometers liegenden Quadranten hergestellt. Die zwei secundären Electroden wurden dann mit den zwei übrigen Quadranten verbunden in der Weise, wie es in Fig. 1 angegeben ist.

Wenn der Drahtwiderstand gleich dem der Lösung war, sollte die Nadel in Ruhe bleiben. Praktisch war dieses Resultat nicht zu erreichen. Der Grund liegt in der Unmöglichkeit, die Nadel so einzustellen, dass sie in Beziehung auf die zwei Paar Quadranten genügend symmetrisch ist. Mit dem gebrauchten Electrometer (von Edelmann in München) würde die kleinste Veränderung des Niveaus die ganze Symmetrie verderben. Dies ist zu erwarten, wenn die Höhe des Torsionskopfes über der Nadel (350 mm etwa) berücksichtigt wird. Wenn die beiden Widerstände bei mangelhafter Symmetrie nur einen kleinen Unterschied gezeigt hätten, dann hätte man dies durch Commutiren eliminiren können. Aber mit allen versuchten Anordnungen erreichten die Differenzen zu grosse Werthe.

## § 2. Methode.

Die Methode (s. Fig. 2), welche bei allen im Folgenden angeführten electrometrischen Beobachtungen gebraucht wurde, war ähnlich der von Reinold<sup>1)</sup> empfohlenen. Ein constanter Strom wurde hintereinander durch einen Neusilberrheostaten und die zu untersuchende Flüssigkeit geschickt. Die letztere wurde in dasselbe Gefäss wie bei der Differentialmethode eingefüllt. Eine der secundären Electroden der Flüssigkeit wurde mit der Erde verbunden, und die andere mit dem einen Quadrantenpaar des Electrometers. Das andere Paar Quadranten sowohl, wie das Gehäuse des Electrometers wurden zur Erde abgeleitet. Die Nadel ist mittelst einer Säule auf ein hohes Potential geladen und bekommt wegen des Potentialunterschiedes einen Ausschlag. Schaltet man nun anstatt der Lösung einen Drahtwiderstand ein,

1) Reinold, Chem. News 53, p. 153. 1886.

so kann man durch Abgleichen desselben den Ausschlag auf dieselbe Grösse bringen. Der Drahtwiderstand wird dann, die Constanz der Säule vorausgesetzt, dem Lösungswiderstand gleich sein. Durch schnelles und wiederholtes Commutiren wurde eine etwaige Ungleichheit der Electroden sowie eine kleinere Inconstanz der Säulen eliminirt.

### § 3. Apparate.

Das Electrometer war ein Edelmann'sches mit Schwefelsäuredämpfung. Die Nadel hat eine Schwingungsdauer von 13 Secunden, sodass sie, während der schnellen Umschaltung zwischen Draht- und Flüssigkeitswiderstand, keine merkliche Geschwindigkeit gegen die Ruhelage bekam. Die Empfindlichkeit für 1 Volt betrug, bei einem Abstände von 3000 Scalentheilen; 190 Scalentheile. Die Nadel wurde mit einer Beetz'schen Trockensäule von 144 Elementen geladen.

Eine Weber'sche Wippe von Hartgummi diente zur Vertauschung der beiden Widerstände.

Der Siemens-Halske'sche Rheostat, von 0,1 bis 4000 Q.-E., war früher mehrmals calibriert, und seine Normaltemperatur zu 21°, sein Temperaturcoefficient zu 0,0003 bestimmt werden.

Zwei Widerstandsgefässe wurden benutzt, das eine für Lösungen von  $m = 1$  bis  $m = 0,01$  und das andere von  $m = 0,01$  bis 0,0006.

Nr. 1 (Fig. 2) hat eine totale Länge von 200 mm, das Hauptrohr einen Durchmesser von 14 mm, und die zwei grossen Oeffnungen einen Durchmesser von 44 mm. Die letzteren nahmen die primären Electroden bei den electrometrischen Messungen auf, nachher auch die bei der Bestimmung mit

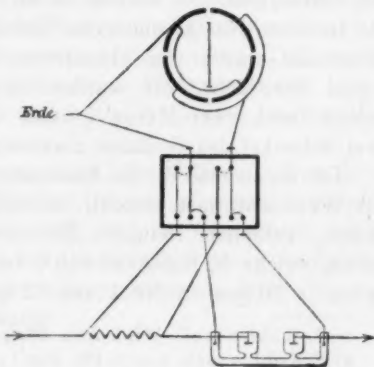


Fig. 2.

Wechselströmen dienenden, platinirten Electroden von je 30 qcm Fläche. Die Endschenkel enthielten die secundären Electroden, welche in Verbindung mit dem Electrometer, resp. der Erde waren.

Der Gebrauch desselben Gefässes für beide Messungen empfahl sich deswegen, weil so Verunreinigungen der Lösungen beim Umgiessen vermieden wurden. Bei grösserer Verdünnung als  $m=0,01$  für die Messungen mit Wechselströmen war Nr. 1 aber nicht zu verwenden, weil, wie bekannt, bei den sehr grossen Widerständen mit den Drahtrollen des Rheostaten ein gutes Minimum nicht zu erreichen ist. Deswegen war ein zweites Gefäss nöthig. Dasselbe ist ein gleiches Becherglas, wie es schon F. Kohlrausch benutzte.<sup>1)</sup> Es gelang aber nicht, dieses Gefäss auch für die electrometrischen Messungen brauchbar zu machen, wie später erläutert wird. Folglich wurde Nr. 1 auch für die electrometrischen Messungen der verdünnteren Lösungen benutzt.

Bei dem Gebrauche wurde Gefäss Nr. 1 in ein Wasserbad gestellt und die Temperatur möglichst nahe bei 18° gehalten. Mittelst eines Thermometers ( $\frac{1}{10}^{\circ}$  getheilt), dessen Kugel nahe an dem Gefässe lag, wurde die Temperatur der Lösungen bestimmt.

Die primären Electroden für die Messung mit constanten Strömen bestanden, wie bei Tollinger, aus ebenen Spiralen von Platindraht. Sie wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen, das in einem Hartgummideckel befestigt war. Die secundären Electroden waren von platinirtem Platinblech von je etwa 4 qcm Oberfläche. Sie wurden an Platindrähten befestigt, welche durch zwei Korke gingen, und mit letzteren in die zwei Schenkel des Gefässes eingesetzt.

Die Electroden für die Bestimmungen in beiden Gefässen mit Wechselströmen sowohl, als auch die übrigen Apparate, Brücke, Telephon, Inductor, Thermometer u. s. f. waren dieselben, welche F. Kohlrausch<sup>1)</sup> verwendete, die Electroden hatten je 30 qcm in Nr. 1 und 32 qcm in Nr. 2.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 179. 1885.

2) F. Kohlrausch, l. c. p. 179. Fig. 1; Wied. Ann. 6. Taf. I. Fig. 1. 1879; Wied. Electr. u. Magn. 1. p. 477.

## § 4. Einige Umstände.

Polarisation. Bei den ersten electrometrischen Messungen bemerkte ich, dass wegen der unvermeidlichen mangelhaften Isolirung des Electrometers und Commutators oder wegen einer Diffusion der Gasproducte eine kleine Polarisation der secundären Electroden stattfand. Diese Polarisation war keine gewöhnliche, welche mit dem Stromumwenden ihr Vorzeichen sogleich ändert, sondern eine dauernde, die manchmal wochenlang anhielt. Diese wurde zunächst auf ein Minimum gebracht, indem man den secundären Electroden eine grosse Oberfläche gab und den primären Electroden die oben erwähnte Gestalt. Durch die letztere Veränderung wurde die Stromdichtigkeit an den primären Electroden vergrössert<sup>1)</sup> und die Polarisation im Hauptkreise schnell zu einem Maximum, der Strom also auf einen constanten Werth gebracht. Dies ermöglichte also eine schnelle Einstellung der Nadel. Wie gross die Polarisation an den secundären Electroden war, konnte man leicht messen.

Nachdem die Widerstände verglichen waren, liess man bei Oeffnung des primären Stromes mittelst Verbindung mit der Erde die Nadel in die Ruhelage kommen. Dann wurde die Lösung eingeschaltet; wenn eine Polarisation vorhanden war, so erhielt die Nadel einen Ausschlag. War der Ausschlag in demselben Sinne wie derjenige bei der Messung, dann war der letztere zu gross. Folglich war der Rheostatenwiderstand zu gross und musste um eine Grösse vermindert werden, welche quantitativ ungefähr gleich Widerstand mal Polarisationsausschlag dividirt durch den Ausschlag bei der Messung war.

Das folgende Beispiel zeigt die Methode. Der Strom wurde zwischen den Beobachtungen jedesmal commutirt.  $W$  = beobachteter Widerstand;  $W_{18^\circ}$  = Widerstand auf  $18^\circ$  reducirt;  $A$  = Ausschlag bei der Messung;  $p$  = Polarisationsausschlag (+, wenn in entgegengesetztem Sinne wie  $A$ );  $t$  = Temperatur der Lösung.

1) Tollinger, l. c. p. 511.

NaCl  $m = 0,01$ .

$t$	$W$	$A$	$p$	$W + W \frac{p}{A}$	$W_{18}^{\circ}$
17,87°	6270	226	+1,5	6312	6292
17,77	6340	200	-1,0	6308	6274
17,70	6300	214	+0,8	6324	6279

Depolarisator. Die Methode genügt nicht, wenn man zu grosses  $p$  hat. Es wurde aber bei den meisten Beobachtungen dieser Werthe durch ein einfaches Mittel gleich Null gemacht. Hierzu diente ein „Depolarisator“, welcher aus zwei Platten von Zink und Kupfer auf einem hölzernen Griffe bestand. Durch Anfassen mit der Hand und kurze Berührung mit den secundären Electroden wurde der Werth von  $p$  auf einen sehr kleinen gebracht.

Capillarelectrometer. Da diese Correctionen ihre Ursache in der langsamen Einstellung des Electrometers hatten, so wurden Versuche gemacht, das Capillarelectrometer anzuwenden, z. B. die von Claverie<sup>1)</sup> und von Chervet<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Formen. Es gelang mir aber nicht, eine ausreichende Empfindlichkeit mit einer raschen Einstellung zu vereinigen.

Unbrauchbarkeit des Gefässes Nr. 2 für die electrometrischen Messungen. Mehrere unbefriedigende Versuche wurden ferner gemacht, um die electrometrischen Messungen der verdünnteren Lösungen im Gefässe Nr. 2 auszuführen. Die primären Electroden bestanden aus kurzen Enden von Platindraht in engen Glasröhren eingeschmolzen. Die secundären Electroden waren von platinirtem Platinblech und wurden in Glasröhren eingeschlossen, deren untere Enden capillar- und spiralförmig ausgezogen waren. Der Zweck der letzteren war, eine Diffusion der electrolytischen Gasproducte, welche Polarisirung verursachen konnten, zu vermindern. Obgleich keine Polarisirung sich an den Nebenelectroden gezeigt hatte, war doch ein Unterschied bei verschiedenen Messungen mit derselben Lösung vorhanden,

1) Claverie, Journ. de Phys. (2) 2. p. 420. 1883.

2) Chervet, Compt. rend. 97. p. 669. 1883.



welcher mehr als 25 Proc. betrug. Deswegen war es nöthig, die Messungen der verdünnteren Lösungen mit Wechselströmen im Gefässe Nr. 2 auszuführen und mit constanten Strömen im Gefässe Nr. 1. Es ist mir nicht gelungen, den Grund der vorstehend erwähnten Differenzen zu finden.

**Luftdämpfung.** Um die Fehler, welche von der Schwefelsäuredämpfung kommen konnten (cf. § 9), zu vermeiden, wurden Versuche gemacht, diese durch Luftdämpfung zu ersetzen. Eine hohle, prismatische Nadel wurde über ein passendes Kupferblech gestülpt, welches in dem Gehäuse des Electrometers befestigt war, und bekam dadurch eine Luftdämpfung. Durch diese Abänderung wurde zwar die Empfindlichkeit und die Genauigkeit der Messungen von kleinen Potentialdifferenzen vergrössert. Es gelang aber nicht, die Dämpfung auf diese Weise hinreichend gross zu machen, sodass die längere Zeit, welche nöthig war, bis die Nadel zur Ruhe kam, eine grosse Zunahme der Polarisation der secundären Electroden verursachte. Deswegen wurde sie nicht verwendet.

### § 5. Die Lösungen.

Die Lösungen wurden bereitet durch Verdünnung von Normallösungen mittelst Glaskolben von 380 und 38 ccm, resp. 200 und 200 ccm Inhalt. Verdünnungen grösser als  $m = 0,01$  wurden wie in der Arbeit von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> mittelst zweier Pipetten hergestellt. Wiederholte Messungen der aus den Pipetten ausgeflossenen Mengen von destillirtem Wasser gaben folgende, wie man sieht, sehr constante Resultate:

Pipette A	1,8768	1,8775	1,8776	1,8776	Mittel: 1,8773 ccm,
Pipette B	1,5026	1,5021	1,5026	—	Mittel: 1,5024 " .

Das Mischen fand im Gefässe Nr. 2 statt und auf folgende Weise, indem man das Gefäss zuerst mit 365 ccm Wasser versehen hatte.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 175.

Zur vorhergehenden Lösung zugesetzte Menge	Concentration der zugesetzt. Lösung $m =$	Resultirende Lösung
2 A	0,01	0,000 608
A	0,1	
B	0,1	0,001 009
A	1,0	0,006 024
B	1,0	0,01

Der Widerstand des Wassers wurde zuerst bestimmt; dann nach dem Herstellen einer Lösung eine Messung mit Wechselströmen im Gefässe Nr. 2 ausgeführt. Dann füllte man die Lösung in das Gefäss Nr. 1 und machte eine electrometrische Bestimmung. Nachher wiederholte man die Messung in Nr. 2, um zu sehen, ob die Lösung sich verändert hat.

In der Regel zeigten die zwei Messungen vor und nach dem Umgiessen in Nr. 2 kleine Differenzen.

Es gibt hier drei Fehlerquellen. Erstens durch das Umgiessen können Verunreinigungen in die Lösungen hineinkommen, welche bei sehr verdünnten Lösungen das Leitungsvermögen merklich beeinflussen können, indem sie im allgemeinen das Leitungsvermögen vergrössern werden. Die Uebereinstimmung der in Nr. 2 gefundenen beiden Werthe controlirt dies, und die Mittelnahme lässt den Fehler hinreichend herausfallen. Zweitens bei dem Zurückgiessen in das Gefäss Nr. 2 bleiben in Nr. 1 die benetzenden Tropfen zurück, und dadurch würde die Berechnung des Leitungsvermögens ein zu kleines Resultat geben, weil die Capacität zu gross in die Rechnung gesetzt wird. Endlich wird, wenn man die nächste Lösung macht, das Leitungsvermögen bei der ersten Bestimmung zu gross, weil die Menge Lösungswasser kleiner ist, als sie sein sollte. Diese Fehler sind aber, wenn man sorgfältig arbeitet, sehr klein.

Der Gehalt der Normallösungen wurde mittelst ihres specifischen Gewichtes<sup>1)</sup> bestimmt. Dies war genügend für die Zwecke dieser Arbeit, weil die Frage sich hauptsächlich auf die Vergleichung der Methoden richtet.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 174.

## § 6. Capacitäten.

Fünf Bestimmungen der Widerstandscapacität des Gefäßes Nr. I für Wechselströme geben folgende Resultate:

Gebrauchte Lösung	10 <sup>7</sup> . Hg-Capacität
Gesättigtes Kochsalz	9898
" "	9861
" "	9879
KCl ( $m = 1$ )	9850
KCl ( $m = 0,5$ )	9831
Mittel	9864

Die KCl-Lösungen waren die von Prof. F. Kohlrausch benutzten, und deren Richtigkeit wurde mittelst ihres spezifischen Gewichtes controlirt.

Bei den constanten Strömen wurde die Potentialdifferenz zwischen zwei festen Punkten der Lösung gemessen, und deswegen war die electrometrische Capacität eine verschiedene von der für Wechselströme. Da der Widerstand der gesättigten Kochsalzlösung, mit constanten Strömen gemessen, nur 30 Q.-E. beträgt, konnte man die obigen Lösungen zur Messung der electrometrischen Capacität nicht verwenden. Folglich wurde diese aus den Beobachtungen von KCl und NaCl ( $m = 1$  bis  $m = 0,01$ ) berechnet. Das so gelieferte Resultat war 0,000 603 5 (vgl. § 8).

Folgende sind die Bestimmungen der Capacität von Gefäß Nr. 2 bei einer Normalfüllung von 365 ccm.

Gebrauchte Lösung	10 <sup>9</sup> . Hg-Capacität
HCl $m = 0,01$	8145
KClO <sub>3</sub> $m = 0,01$	8159
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> $m = 0,01$	8175
NH <sub>4</sub> Cl $m = 0,01$	8141
KCl $m = 0,1$	8169
Mittel	8158

Diese Lösungen waren von Prof. Kohlrausch. Das Leitungsvermögen von jeder derselben wurde im Gefäß Nr. 1 bestimmt.

Verschiedene Bestimmungen der Capacität als Function des Flüssigkeitsvolumens gaben sehr regelmässige Differenzen. Die gebrauchten Capacitäten sind in folgender Tabelle angegeben.

$m$	ccm Lösung	$10^9$ Capacität
0 ( $H_2O$ )	365,0	8158
0,0006	370,7	8054
0,001	372,2	8025
0,006	374,1	7989
0,01	375,6	7964

Der Unterschied für 10 ccm ist ungefähr 2,4 Proc. des Ganzen.

### § 7. Beispiel der Beobachtungen.

Als Beispiel wird hier ein Satz von Beobachtungen an NaCl angeführt. Die erste Reihe gibt den Moleculargehalt  $m$ ; derselbe bedeutet die in 1 l der Lösung enthaltene Menge des wasserfreien Salzes in Grammen geteilt durch das Aequivalentgewicht. Die zwei nächsten Reihen geben den Widerstand und die Temperatur bei der Messung mit Wechselströmen und die zwei folgenden dieselben Grössen für constante Ströme. Die zwei letzten geben das Leitungsvermögen bei  $18^\circ$  auf Quecksilber bezogen. Die gegebenen Widerstände sind das Mittel aus drei verschiedenen Messungen und in dem Falle von Wechselströmen mittelst drei verschiedener Vergleichswiderstände. Bei grösserer Verdünnung als  $m = 0,05$  ist das Leitungsvermögen des Wassers ( $k \cdot 10^{10} = 1,3$  bis  $1,8$ ) schon abgezogen. Zur Reduction auf  $18^\circ$  wurden die von Kohlrausch angegebenen Coëfficienten gebraucht.

#### NaCl.

$m$	$W$ (wechs.)	$t$	$W$ (const.)	$t$	$10^9 \frac{k_{18}}{m}$ wechs.	$10^9 \frac{k_{18}}{m}$ const.
1,0	141,74	18,00°	86,61	18,00°	695,9	696,8
0,5	260,48	18,19	157,4	18,13	754,2	764,4
0,1	1138,3	17,95	696,6	17,95	867,5	867,3
0,05	2191,5	18,14	1346	17,94	897,4	895,4
0,01	10163	18,33	6314	17,78	961,3	960,8
0,01	82,263	18,26	6321	17,57	960,7	963,9
	83,815	17,44			961,5	
0,00602	135,72	18,06	10368	17,65	978,4	972,0
	137,76	17,46			972,9	
0,00101	776,60	17,98	57610	18,31	1011,2	1016,2
	771,51	18,23			1010,8	
0,000608	1286,9	17,88	97039	17,60	1010,2	1010,3
	1292,2	17,64			1012,1	

## § 8. Resultate.

Die nachstehende Tabelle gibt die Werthe von  $10^8 k_{18}/m$  der sämtlichen Beobachtungen. Bei grösserer Verdünnung als  $m = 0,01$  sind sie für die runden Zahlen von  $m$  interpolirt, auch sind die Schlusscorrectionen<sup>1)</sup> von Kohlrausch angebracht, um die Resultate vergleichbar zu machen. Die Werthe von Kohlrausch sind ebenfalls gegeben. Die Resultate sind die Mittelwerthe aus zwei oder drei Sätzen von Messungen.

## KCl.

$m$	$10^8 k_{18}/m$			Const.-Mittel in Proc.
	Wechsel	Constant	Kohlrausch	
1,0	917	913	918	- 0,22
0,5	959	959	958	± 0,00
0,1	1047	1046	1047	- 0,05
0,05	1078	1080	1083	+ 0,09
0,01	1147	1147	1147	± 0,00
0,01	1147	1147	1147	± 0,00
0,006	1160	1160	1162	± 0,00
0,001	1218	1218	1193	± 0,00
0,0006	1214	1225	1199	+ 0,45

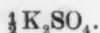
## NaCl.

1,0	695	698	695	+ 0,22
0,5	756	762	757	+ 0,40
0,1	865	865	865	± 0,00
0,05	897	896	897	- 0,06
0,01	960	958	962	- 0,10
0,005	983	985	982	+ 0,10
0,01	960	961	962	+ 0,05
0,006	973	972	976	- 0,05
0,001	1009	1015	1008	+ 0,30
0,0006	1011	1010	1014	- 0,05

 $\frac{1}{2}$  MgSO<sub>4</sub>.

1,0	272	271	272	- 0,18
0,5	331	330	330	- 0,15
0,1	474	472	474	- 0,21
0,05	532	530	532	- 0,19
0,01	721	718	715	- 0,21
0,01	720	718	715	- 0,14
0,006	778	777	773	- 0,06
0,001	945	945	935	± 0,00
0,0006	973	973	967	± 0,00

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 184. Die Resultate wurden mit dem Verhältniss des Leitungsvermögens der ursprünglichen Lösung  $m = 0,01$



m	10 <sup>6</sup> k <sub>12</sub> /m			Const.-Mittel in Proc.
	Wechsel	Constant	Kohlrausch	
1,0	672	672	672	± 0,00
0,5	736	733	732	— 0,20
0,1	895	897	897	+ 0,11
0,05	963	963	959	± 0,00
0,01	1101	1099	1098	— 0,10
0,005	1142	1142	1143	± 0,00
0,01	1100	1100	1098	± 0,00
0,006	1129	1129	1130	± 0,00
0,001	1200	1199	1207	— 0,04
0,0006	1219	1216	1220	— 0,12

Die algebraische Summe der Unterschiede der Resultate der zwei Methoden bei den 38 Sätzen von Beobachtungen beträgt nur — 0,51 Proc. Das heisst, das Resultat von jeder Messung mit constanten Strömen ist im Mittel 0,013 Proc. kleiner als jenes mit Wechselströmen. Die Identität der Resultate mit beiden Methoden ist hiernach so vollständig, wie man verlangen kann.

#### § 9. Fehlerquellen.

Es soll nun noch gezeigt werden, dass die Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen Resultate eine sehr befriedigende ist, wenn man die hier in Betracht kommenden Fehlerquellen überlegt, welche unregelmässige Abweichungen bewirken können.

Die Temperatur der Lösungen, welche im Gefässe Nr. 1 untersucht wurden, wurde, wie erwähnt, mittelst eines Thermometers, dessen Kugel nahe am Gefässe lag, bestimmt. Die Wanddicke des Gefässes betrug 1,8 mm. Nimmt man an, dass zwischen Bad und Flüssigkeit im Rohre eine Temperaturdifferenz von 0,1° vorkommen könnte, so würde der entsprechende Fehler im Leitungsvermögen ca. 0,25 Proc betragen. Ein Fehler, von einem schlechten Minimum oder

zu jenem der durch Pipetten hergestellten multiplicirt. Dieses Verhältniss betrug bei KCl 1,000, NaCl 0,998, MgSO<sub>4</sub> 0,998 und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,014. Der letztere Werth ist etwas gross, hat ja aber keinen Einfluss auf die Vergleichung der zwei Methoden.

falscher Einstellung an der Brücke herrührend, könnte bis 0,3 Proc. betragen.

Ein weiterer Fehler in den Messungen mit dem Electrometer kann von der Dämpfung durch Schwefelsäure herrühren. Wenn die Nadel bei einem Ausschlag zur Ruhe gekommen ist, wird sie für eine kleine Veränderung der Potentialdifferenz nicht gleich eine entsprechende Veränderung des Ausschlages geben, und zwar wegen der Zähigkeit der Schwefelsäure. Dies könnte bei sehr kleinen Ausschlägen einen Fehler von 1 Proc. verursachen. Die Ausschläge waren aber bei den meisten Beobachtungen so gross, dass der Fehler nicht mehr als 0,2 Proc. betragen könnte.

Endlich könnte ein Fehler in der Messung der Polarisation der secundären Electroden, welche während der Beobachtungen bestand, bis 0,3 Proc. betragen.

Fehler, welche auf die Messungen mit beiden Methoden einen gleichen Einfluss haben, brauchen hier nicht berücksichtigt zu werden, da es sich nur um Vergleiche handelt.

Im allgemeinen darf man sagen, dass die Resultate auf etwa 1 Proc. genau zu erwarten sind. Dieser Grad der Uebereinstimmung findet sich auch in den Resultaten.

#### § 10. Bemerkungen über Hrn. Bouty's und Foussereau's Arbeit.

Hier möchte ich einige Bemerkungen über Hrn. Bouty's und Foussereau's Arbeit<sup>1)</sup> einschieben, über die von ihnen gefundene bedingte Uebereinstimmung der von beiden Methoden gelieferten Resultate.

Sie fanden, dass, wenn man drei Zweige der Wheatstone'schen Brücke mit je 10 000 Ohm Drahtwiderstand versehen hat, eine Wechselstrommessung von einem gleichen Widerstand in dem vierten Zweige einen Fehler von 7 Proc. zeigte. Vergrössert man jeden Widerstand auf 100 000 Ohm, so steigt der Fehler auf 20 Proc.

Dies kann wohl sein und ist zu erwarten, weil so grosse Drahtwiderstände, sie mögen noch so sorgfältig gewickelt

1) Bouty u. Foussereau l. c. p. 419.

sein, doch eine merkliche Selbstinduction besitzen, oder auch eine electrostatische Capacität, welche ein schlechtes Minimum im Telephon verursachen können. Müssen so grosse Widerstände verwendet werden, so empfiehlt es sich mehr, sie (nach Philipps) aus Bleistiftgraphit auf mattem Glas herzustellen.<sup>1)</sup> Ich habe solche Widerstände bis 60 000 Ohm verwendet, und das Minimum war in jedem Falle gut und scharf. Bis die den Graphitwiderständen anhaftende Inconstanz durch andere Anordnungen beseitigt sein wird, ist man freilich für genauere Messungen auf Drahtwiderstände angewiesen. Es ist rathsam, kleinere Stücke zu verwenden. In der Regel bis 2000 sind dieselben gut. Sollte der Ton nicht vollkommen verschwinden, so gibt die Einstellung auf das Minimum immer noch gute Resultate. Man kann dies controliren, wenn man Rheostatenwiderstände verwendet, die ein unvollkommenes Minimum geben.

Weiter ersetzen Bouty und Foussereau die Drahtwiderstände in zwei Zweigen durch „polarisationsfreie Flüssigkeiten“, in dem dritten Zweige durch einen Flüssigkeitsrheostaten<sup>2)</sup> und in dem vierten durch die zu untersuchende Lösung. In diesem Falle hatten sie „die Genugthuung, ein absolutes Verschwinden des Tones im Telephon zu erreichen“; was allerdings vor ihnen schon viele Beobachter gefunden haben. Aber auch mit dieser Anordnung bekamen sie bei verdünnten Lösungen mittelmässige Resultate, d. h. nicht so gute, wie mit dem Electrometer. Es wird auch ein nach beiden Methoden erhaltenes Resultat in Zahlen mitgetheilt, nämlich das Verhältniss des Leitungsvermögens von  $MgCl$  zu dem von  $KCl$  vom Gehalt  $\frac{1}{1000}$ . Während die Messungen mit dem Electrometer sich voneinander nur um 0,3 Proc. unterscheiden, zeigen die zwei Messungen mit Wechselströmen einen Unterschied von 3 Proc. Dass solche Differenzen bei einer solchen Anordnung auftreten können, würde auch ohne diese Zahlenangabe niemand be-

1) Cohn, Wied. Ann. 21. p. 657. 1884.

2) Bouty u. Foussereau l. c. p. 424.



zweifeln. Wenn allerdings die Fehler, die besonders durch Temperaturschwankungen auch in dem aus  $\text{CuSO}_4$ -Lösung bestehenden Rheostaten entstehen könnten, vermieden worden sind, so ist es mir unbegreiflich, woher solche Unterschiede stammen.

Um zu sehen, wieviel sich die verschiedenen Messungen mit Wechselströmen voneinander unterscheiden, sei der folgende Satz Beobachtungen mit  $\text{NaCl}$  angeführt.

## NaCl.

$m$	Vergleichs- widerstand	Temp.	Flüssigkeits- widerstand
0,0006	{ 300	17,88	1289,1
	{ 400	17,88	1289,8
	{ 1000	17,88	1289,9
0,001	{ 300	17,99	779,2
	{ 400	17,98	778,8
	{ 1000	17,98	779,1
0,006	{ 300	17,46	138,97
	{ 400	17,46	138,93
	{ 1000	17,46	139,16
0,01	{ 300	17,42	84,67
	{ 400	17,44	84,69
	{ 1000	17,46	84,67

Diese Reihe ist unter den mir vorliegenden von mittlerer Genauigkeit.

Die Schärfe des Minimums in dem Telephon hängt wahrscheinlich nur ab einestheils von der Länge der Drahtwiderstände, und andererseits von der Electrodenfläche. Dieselbe Lösung  $m = 0,005$ , welche im Gefässe Nr. 1 ein schlechtes Minimum gab, lieferte ein sehr scharfes in Nr. 2. In der Regel gaben in meinen Gefässen, d. h. mit den von mir gebrauchten Electroden, Flüssigkeitswiderstände, die kleiner als 30 oder grösser als 75 000 Ohm sind, ein schlechtes Minimum. Doch kann man auch in diesen Fällen Messungen machen, welche nicht um 1 Proc. falsch sind. Diejenigen Umstände, welche den Charakter des Minimums beeinflussen können, sind von Kohlrausch<sup>1)</sup> zu vollständig beschrieben, um sie hier noch einmal zu erwähnen.

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 171.

Es scheint mir nicht wohl thunlich, eine Versuchsmethode, welche Anderen nachweislich gute Resultate lieferte, durch eigene ungünstige Resultate zu kritisiren, und ich zweifle nicht, dass die Verfasser, wenn sie ihre Versuche weiter ausgebildet hätten, ebenso gute Resultate erzielt haben würden.

### § 11. Schluss.

Eine Vergleichung der Bequemlichkeit des Manipulirens nach beiden Methoden, ohne Rücksicht auf die Genauigkeit, muss zu dem Schluss führen, dass die mit Wechselströmen sehr vorzuziehen ist. Hat man einige Gefässe, deren Capacitäten bekannt sind, eine Brücke und einen Inductor, so kann man zu jeder Zeit in wenigen Minuten das Leitungsvermögen irgend einer Lösung bestimmen. Nachdem die Verbindungen einmal gemacht sind, kann man in 5 Minuten ebenso viele Messungen machen.

Die Messungen mit constanten Strömen und dem Electrometer sind weniger einfach; bei der Anordnung von Bouty<sup>1)</sup> ist jedenfalls auch die Vorbereitung, besonders die Sorgfalt, die man bei der Reinigung und Füllung der Röhren und Thonzellen nöthig hat, umständlicher.

Man muss der Methode der Wechselströme auch Genauigkeit zugestehen, denn von den vielen, direct verglichenen Versuchen, welche gemacht sind, zeigen keine einen Unterschied, den man nicht zu den gewöhnlichen Beobachtungsfehlern rechnen würde.

In meiner Arbeit habe ich nun auch für verdünnte Lösungen, bei denen die Frage noch nicht direct behandelt war, gezeigt, dass die beiden Methoden, wenn richtig angewandt, identische Resultate geben.

Hier muss ich die Gelegenheit benutzen, um Hrn. Prof. Kohlrausch meinen herzlichen Dank auszusprechen, der mich im ganzen Verlauf meiner Arbeit mit seiner reichen Erfahrung auf diesem Gebiete thatkräftig unterstützte.

Würzburg, Phys. Inst. Februar 1888.

1) Bouty, Ann. de chim. et de phys. (6) 3. p. 443. 1884.

# VIII. Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen; von Max Planck.

Wie ich in einer kürzlich erschienenen Abhandlung nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, befinden sich die Hauptsätze der Wärmetheorie nur dann im Einklange mit den beim Gefrieren oder Verdampfen verdünnter Lösungen beobachteten Erscheinungen, wenn die Molecüle der gelösten Stoffe theilweise oder vollständig chemisch verändert gedacht werden, und zwar hat sich gezeigt, dass der von van't Hoff<sup>2)</sup> in seiner Theorie der chemischen Gleichgewichtszustände für eine verdünnte Lösung eingeführte Zahlencoefficient  $i$  direct als das Maass der chemischen Zersetzung des gelösten Stoffes anzusehen ist, nämlich als das Verhältniss der wirklichen Molecülzahl zu derjenigen Molecülzahl, welche der normalen Beschaffenheit aller Molecüle entsprechen würde. Ist also z. B.  $i$  eine ganze Zahl, so hat sich jedes Molecül vollständig in  $i$  Molecüle gespalten.

Inzwischen ist von S. Arrhenius<sup>3)</sup> ein Aufsatz über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe erschienen, in welchem der Verfasser ganz denselben Gedanken ausspricht und für eine Reihe von wässrigen Lösungen nach verschiedenen Richtungen durchführt. Wenn nun auch die Grundlage seiner Ausführungen: die durchgreifende Analogie, die er für das Verhalten des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen mit dem des Druckes vollkommener Gase festsetzt, wohl noch nicht den Rang eines vollgültigen Beweises beanspruchen dürfte, so scheint mir doch der Umstand, dass ganz unabhängig von den rein theoretischen Erörterungen die nämlichen Ideen von chemischer Seite angeregt und durch die verschiedenartigsten Gründe unterstützt werden, ein Anzeichen dafür zu sein, dass auch in diesem Falle wieder die Forderungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie mit

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 462. 1887; vgl. auch Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 577. 1887.

2) J. H. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 481. 1887.

3) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 631. 1887.

der Zeit eine durchgehende Anerkennung finden werden. Zugleich ist aber durch diese Unterstützung der theoretischen Sätze die Möglichkeit geboten, die weiteren Consequenzen derselben, soweit sie sich mit logischer Nothwendigkeit ergeben, rückhaltlos zu verfolgen; denn nur dadurch kann die Zulässigkeit der Theorie des weiteren geprüft werden.

Wir denken uns also den Gleichgewichtszustand einer verdünnten Lösung eines Stoffes im allgemeinen von ganz derselben Art, wie das chemische Gleichgewicht verschiedener aufeinander wirkender Stoffe; es stehen z. B. in der Lösung die unzersetzten Moleculle mit den zersetzten in steter chemischer Wechselwirkung, und das Gleichgewicht in diesem Gemenge wird im allgemeinen bei einem gewissen mittleren Zustande der Zersetzung eintreten, welcher durch die nämlichen allgemeinen Bedingungen gegeben ist, wie irgend ein anderer chemischer Gleichgewichtszustand. Dabei besteht jedes zersetzte Molecul aus zwei oder mehreren vollständigen Einzelmoleculen, die übrigens immer noch mit gewissen besonderen Kräften aufeinander wirken können; denn dass auch die Theilmolecul unter sich ein einfaches mechanisches Gemenge bilden, darf aus verschiedenartigen Gründen nicht angenommen werden.<sup>1)</sup> Wollte man sich z. B. eine verdünnte wässrige HCl-Lösung, für die  $i$  nahezu = 2, als ein Gemenge von gelösten freien H- und Cl-Atomen vorstellen, so müsste man zu der erfahrungswidrigen Folgerung kommen, dass eine Vermischung oder auch eine Trennung von beiderlei Atomen von keiner Arbeitsleistung begleitet sei. Welches aber nun die Art des noch restirenden Zusammenhanges der einzelnen Theilmolecul untereinander ist, können wir für die folgenden Untersuchungen ganz unentschieden lassen, es genügt vollkommen die Annahme, dass jedes Theilmolecul für sich ein vollständiges Molecul bildet.

Dieser Umstand ist auf eine ganze Reihe von Erscheinungen in verdünnten Lösungen von wesentlichem Einfluss, so bedingt er auch ihre sogenannten additiven Eigenschaften, die um so deutlicher hervortreten, je vollständiger die Dissociation ist.

1) S. Arrhenius, l. c. p. 638.

Da dieser Punkt schon von S. Arrhenius ausführlich hervorgehoben wurde, so genügt es, auf dessen Darlegung zu verweisen. Wir wollen für unsere weiteren Untersuchungen zunächst von den Sätzen ausgehen, die speciell aus den Erscheinungen des Gefrierens oder Verdampfens verdünnter Lösungen für die molecularen Verhältnisse der gelösten Stoffe entspringen. Bezeichnet  $\vartheta_0 - \vartheta$  die Gefrierpunktserniedrigung,  $p_0 - p$  die Dampfdruckerniedrigung, ferner  $n_0$  die Zahl der Molecüle des Lösungsmittels,  $q_0$  die Schmelzwärme eines Molecüls desselben (der Index 0 bezieht sich immer auf das reine Lösungsmittel), so findet man für irgend eine verdünnte Lösung nichtflüchtiger Stoffe in einem beliebigen Lösungsmittel die Zahl  $n$  der Molecüle der gelösten Stoffe durch die Gleichungen<sup>1)</sup>:

$$n = \frac{n_0 q_0}{\vartheta_0^2} \cdot (\vartheta_0 - \vartheta) = n_0 \cdot \frac{p_0 - p}{p_0}.$$

Die so berechnete Molecülzahl  $n$  stimmt im allgemeinen nicht überein mit der „normalen“ Molecülzahl, d. h. derjenigen Zahl, die man aus dem gewöhnlichen Moleculargewicht der gelösten Stoffe erhält, und die wir mit  $N$  bezeichnen wollen. Für wässrige Lösungen wird nämlich  $n$  gewöhnlich  $> N$ , für Benzollösungen u. s. w. dagegen wird  $n$  oft  $< N$ . Setzen wir nun  $n/N = i$ , so ergibt sich für  $i > 1$  eine Zersetzung, für  $i < 1$  eine chemische Verbindung der normalen Molecüle in der Lösung. Immer erfährt man aber eben nur die Gesamtzahl der wirklichen Molecüle, wodurch in der Regel ihre Beschaffenheit im einzelnen noch gar nicht bestimmt sein wird. Insbesondere bleibt es z. B. ganz offen, ob etwa die Molecüle der gelösten Stoffe mit einzelnen Molecülen des Lösungsmittels chemisch verbunden sind, und ich möchte auf diesen Punkt hier besonders hinweisen wegen der Frage der Hydratbildung in wässrigen Lösungen. Diese Frage kann durch die Beobachtung des Gefrierpunktes oder der Dampfspannung durchaus nicht entschieden werden; denn die chemische Verbindung der Salz- oder Säuremolecüle mit je einem oder mehreren Molecülen Wasser ändert nichts an der Gesamtzahl der gelösten Molecüle, auf die es hier allein ankommt. Auch das Verhältniss dieser Zahl zu der der

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 502. 1887.

Wassermoleculẽ wird hierdurch nicht wesentlich alterirt, da die letztere sehr gross ist gegen die erstere. Alle Versuche daher, die Abweichung von dem molecularen Gefrierpunkts- oder Dampfspannungsgesetz verdünnter Lösungen durch Hydratbildung zu erklären, sind principiell aussichtslos; die einzig mögliche Erklärung führt zu einer chemischen Veränderung der gelösten Moleculẽ untereinander.

In manchen Fällen jedoch wird die Gesamtzahl der wirklichen Moleculẽ einen eindeutigen Schluss auf ihre Beschaffenheit zulassen. Dies tritt z. B. immer ein, wenn ein normales Molecul nur auf einerlei Weise in zwei Einzelmoleculẽ zerfallen kann, wie es oft bei der Dissociation der Ionen in wässerigen Lösungen der Fall ist. Bezeichnet nämlich  $n_1$  die Zahl der unzersetzten,  $n_2$  die der in je zwei Ionen gespaltenen Moleculẽ, so haben wir:  $N = n_1 + n_2$  und  $n = n_1 + 2n_2$ , also:

$$i = \frac{n}{N} = \frac{n_1 + 2n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_0}{N} \cdot \frac{q_0(\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0^2} = \frac{n_0}{N} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0}.$$

Hiernach lassen sich die Werthe von  $n_1$  und  $n_2$  eindeutig aus  $N$  und  $i$  berechnen. Wir wollen für unsere folgenden Untersuchungen an diesem einfachen Falle festhalten. Dann liegt  $i$  nothwendig zwischen den Grenzen 1 und 2, die einerseits dem normalen Zustand der gelösten Moleculẽ:  $n_2 = 0$  (in wässeriger Lösung annähernd Alkohol, Zucker, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Ameisensäure, die Sulfate von Kupfer, Zink, Eisen), andererseits der vollständigen Dissociation:  $n_1 = 0$  (in wässeriger Lösung annähernd die Hydroxyde von Kalium, Natrium, Lithium, die Halogensäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, viele Salze) entsprechen. Untersuchen wir nun specieller die Eigenschaften des Zersetzungscoëfficienten  $i$ , wie sie unmittelbar aus der allgemeinen Theorie des chemischen Gleichgewichtes folgen.

#### Veränderlichkeit des Zersetzungsgrades $i$ .

Wenn der Zustand der theilweisen Dissociation der Moleculẽ eines Stoffes in verdünnter Lösung wirklich ein chemischer Gleichgewichtszustand ist, bedingt durch die Wechselwirkung der zersetzten und der unzersetzten Moleculẽ, so

müssen auf ihn die allgemeinen Gesetze des thermodynamisch-chemischen Gleichgewichts Anwendung finden. Wir haben somit als Symbol des in Betracht kommenden Systems:

$$n_0 m_0, \quad n_1 m_1, \quad n_2 m_2, \quad n_3 m_3.$$

Dasselbe stellt einen homogenen Körper dar: die Lösung, bestehend aus  $n_0$  Moleculen Lösungsmittel vom Moleculargewicht  $m_0$ ,  $n_1$  unzersetzten (normalen) Moleculen vom Moleculargewicht  $m_1$ , und  $n_2 = n_3$  in je zwei Ionen mit den Moleculargewichten  $m_2$  und  $m_3$  zersetzten Moleculen. Die numerischen Concentrationen, d. h. die Verhältnisse der einzelnen Moleculzahlen zur gesammten Moleculzahl, sind:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + 2n_2}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + 2n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_0 + n_1 + 2n_2}, \quad c_3 = c_2.$$

Für eine etwa eintretende Reaction sind die Verhältnisse der Aenderungen der Moleculzahlen:

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \delta n_3 = \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3.$$

Besteht nun die Reaction in der Zersetzung eines normalen Moleculs in zwei Theilmoleculé, so ist zu setzen:

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1,$$

und die Bedingung des Gleichgewichtes wird:

$$\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \nu_3 \log c_3 = \log K,$$

wobei  $K$  nur von Temperatur und Druck abhängig. Berücksichtigt man die Werthe der  $c$  und  $\nu$  und bedenkt, dass  $n_0$  sehr gross ist gegen  $n_1$  und  $n_2$ , so lässt sich die letzte Gleichung schreiben:

$$\frac{n_2^2}{n_0 n_1} = K,$$

oder, wenn man  $n_1$  und  $n_2$  durch  $N$  und  $i$  (s. oben) ausdrückt und dabei  $2/K = K'$  setzt:

$$i = 1 + \frac{\sqrt{1 + 2K' \cdot \frac{N}{n_0}} - 1}{K' \cdot \frac{N}{n_0}}.$$

Diese Gleichung lehrt, dass der Zersetzungsgrad  $i$  im allgemeinen veränderlich ist, einmal mit Temperatur und Druck, ausserdem aber in angebbarer Weise mit der normalen Concentration, d. h. dem bekannten Verhältniss der normalen Moleculzahl  $N$  des gelösten Stoffes zu der Moleculzahl  $n_0$



des Lösungsmittels. Die Art der Veränderlichkeit wird geregelt durch die positive Constante  $K'$ , welche ein vom Grad der Verdünnung unabhängiges Maass für die chemische Festigkeit des normalen Molecüls in dem betreffenden Lösungsmittel liefert. Denn für  $K' = 0$  ist  $i = 2$  und für  $K' = \infty$  ist  $i = 1$ , wodurch die beiden Grenzen von  $i$  gegeben sind. Nur für diese Grenzfälle ist  $i$  unabhängig von der Verdünnung, im allgemeinen findet eine Vermehrung des Zersetzungsgrades mit zunehmender Verdünnung statt.

Zum Zwecke der Prüfung dieser Gleichung durch die Erfahrung führen wir den Procentgehalt  $P$  der Lösung ein, d. h. wir setzen das Verhältniss des Gewichts des gelösten Stoffes zu dem des Lösungsmittels  $= P:100$ . Ist also  $M$  das bekannte normale Moleculargewicht des gelösten Stoffes,  $m_0$  das des Lösungsmittels, so haben wir:

$$NM: n_0 m_0 = P:100.$$

Setzen wir endlich noch zur Abkürzung  $m_0 \cdot K'/100M = k$ , eine Grösse, der wesentlich dieselben Eigenschaften zukommen, wie  $K'$ , so verwandeln sich die obigen Gleichungen für  $i$  in folgende:

$$i = \frac{100 M}{P m_0} \cdot \frac{q_0 (\vartheta_0 - \vartheta)}{\vartheta_0^2} = \frac{100 M}{P m_0} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0} = 1 + \frac{\sqrt{1 + 2kP} - 1}{kP}.$$

Für Wasser ist  $q_0/\vartheta_0^2 = 1/103^1$ , ferner  $m_0 = \text{H}_2\text{O} = 18$ , wenn man  $m_0$  und  $M$  auf  $\text{H}_2 = 2$  bezieht, folglich:

$$i = \frac{M (\vartheta_0 - \vartheta)}{18,5 \cdot P} = \frac{5,56 \cdot M \cdot (p_0 - p)}{P \cdot p_0} = 1 + \frac{\sqrt{1 + 2kP} - 1}{kP}.$$

Diese Gleichung spricht das allgemeine Gesetz der molecularen Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigung in verdünnten wässerigen Lösungen aus. Nur in den Grenzfällen  $k = \infty$  und  $k = 0$  findet vollkommene Constanz für das Verhältniss der Gefrierpunktserniedrigung (Gesetz von Blagden) oder der relativen Dampfdruckerniedrigung (Gesetz von Wüllner) zum Procentgehalt  $P$  der Lösung statt; es sind dies also die Fälle, in denen entweder gar keine, oder vollständige Zersetzung eingetreten ist. Im allgemei-

1) Diese Zahl ist besser als die früher Wied. Ann. 32. p. 499. 1887 von mir benutzte:  $1/102$ .



nen werden diese Gesetze aber nicht erfüllt sein, sondern  $i$  wird sich mit dem Procentgehalt ändern.

Bei der Anwendung auf andere Lösungsmittel hat man nur in der vorletzten Gleichung das Moleculargewicht  $m_0$  des Lösungsmittels und die Werthe der molecularen Schmelzwärme  $q_0$  und Schmelztemperatur  $\vartheta_0$  einzusetzen. Die Vergleichung mit den Raoult'schen Gefrierpunktsbestimmungen<sup>1)</sup> habe ich schon früher angestellt, ebenso unmittelbar lassen sich die inzwischen von Raoult veröffentlichten allgemeinen Ergebnisse der Beobachtungen über die Dampfspannungen<sup>2)</sup> der verschiedenartigsten Lösungen für die Theorie verwerthen. Raoult folgert u. a. aus seinen Versuchen, dass in sehr vielen Fällen der Werth von:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \cdot \frac{M}{P \cdot m_0}$$

für beliebige Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln constant = 0,0105 ist. Der Vergleich mit der Theorie ergibt, dass in diesen Fällen  $i = 1$  (d. h. die gelösten Moleküle sind von normaler Grösse). Denn hierfür wird jener Ausdruck =  $1/100 = 0,01$ .

Am meisten interessirt hier jedoch die Abhängigkeit des Zersetzungsgrades  $i$  vom Procentgehalt  $P$  der Lösung, wobei indess festzuhalten ist, dass die in der theoretischen Formel dargestellte Abhängigkeit nur für binäre Moleküle Gültigkeit beansprucht ( $2 > i > 1$ ) — ein Fall, der in den wässerigen Lösungen vieler unorganischer Stoffe realisirt erscheint. Daher bieten sich hier zunächst zur Vergleichung dar die sorgfältigen und umfangreichen Beobachtungen von G. Tammann<sup>3)</sup>, über die Dampftensionen wässriger Lösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden, und zwar gestatten die von Tammann mitgetheilten Tabellen eine bequeme Prüfung der Theorie durch die Erfahrung. Die Beobachtungen gelten für eine Temperatur von nahezu  $100^\circ\text{C}$ ., also für einen Druck von nahezu 1 Atmosphäre, sodass

1) Raoult, Compt. rend. 95. p. 1030. 1882.

2) Raoult, Compt. rend. 104. p. 1430. 1887.

3) Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg. (7) 35. Nr. 9. 1887.

man in der theoretischen Formel  $k$  wohl mit genügender Annäherung als constant betrachten darf. Der Procentgehalt  $P$  der Lösung ist in Tammann's Tabellen durch  $m$  bezeichnet, ferner der Werth von  $1000/P \cdot (p_0 - p)/p_0$  durch  $\mu$ . Man hat also das  $\mu$  der Tabellen nur mit  $0,00556 M$  zu multipliciren ( $M$  das normale Moleculargewicht des gelösten Stoffes), um daraus  $i$  zu erhalten, d. h. für einen bestimmten Stoff ist  $\mu$  proportional  $i$ .

Die so berechneten Werthe von  $i$ , in ihrer Abhängigkeit von  $P$  betrachtet, ergeben einen directen Widerspruch mit der theoretischen Formel; ein Blick auf die Tabellen zeigt nämlich, dass  $i$  (oder  $\mu$ ) statt mit steigendem Procentgehalt abzunehmen, im Gegentheil meistens wächst, d. h. dass der Zersetzungsgrad mit der Concentration der Lösung zunimmt — ein Resultat, das von vornherein mit der Theorie unvereinbar ist. Ohne mir für jetzt ein endgültiges Urtheil über den muthmasslichen Grund dieser auffallenden Discrepanz zwischen Erfahrung und Theorie anzueignen, möchte ich hier auf eine Ueberlegung hindeuten, die sich mir schon bei früherer Gelegenheit aufgedrängt hat. Bekanntlich erfordert die Herstellung des chemischen Gleichgewichts in einem theilweise dissociirten Gase, z. B. Jodwasserstoff, oft eine sehr lange Zeit, die unter Umständen nach Monaten und noch längeren Perioden gemessen wird und dann die Gewinnung des Gleichgewichtszustandes praktisch ganz unmöglich macht. Setzt man dieselbe Erscheinung für den Eintritt des chemischen Gleichgewichts zwischen zersetzten und unzersetzten Moleculen in einer verdünnten Lösung voraus, wie es durch die Analogie geboten erscheint, so könnte darin ein Grund erblickt werden für die hier in Rede stehende Abweichung, sowie überhaupt für die zahlreichen Widersprüche, die sich in den Resultaten der von verschiedenen Forschern angestellten Beobachtungen über Dampfspannung und Gefrierpunkt der Lösungen ergeben haben. Zugleich wird dadurch allerdings die Aussicht auf die Möglichkeit einer scharfen Prüfung der theoretischen Formel durch diese Art von Messungen aufgehoben.

Unter diesen Umständen erscheint die obige Formel

zum mindesten bedeutungslos, und ich würde daher mit ihrer Veröffentlichung jedenfalls noch gezögert haben, wenn sich nicht auf einer anderen Seite die Aussicht auf eine Bestätigung derselben durch die Erfahrung darbieten würde, die an Schärfe nichts zu wünschen übrig lässt. Arrhenius<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass sich  $i$  auch mittelst der electrischen Leitfähigkeit der Lösung berechnen lässt. Bezeichnet nämlich  $\alpha$  den „Activitätscoefficienten“ der Lösung, d. h. das Verhältniss zwischen ihrem wirklichen molecularen Leitungsvermögen und dem Grenzwert h dieses Leitungsvermögens bei unendlicher Verdünnung, so ist für binäre Electrolyte, die wir ja hier voraussetzen,  $i = 1 + \alpha$ , und diese Bestimmung von  $i$  ist schärfer als jede andere, da das Leitungsvermögen mit der grössten Genauigkeit und Uebereinstimmung der verschiedensten Messungen beobachtet worden ist. Dieser Umstand lässt übrigens zugleich darauf schliessen, dass das chemische Gleichgewicht in einer verdünnten Lösung sich viel schneller einstellt, wenn Wechselströme hindurchgeleitet werden (eine Annahme, die unwillkürlich an die That- sache erinnert, dass durch mechanisches Schütteln einer Flüssigkeit der Eintritt des physikalischen (Wärme-, Diffusions-) Gleichgewichts erheblich beschleunigt wird).

Indem ich damit beschäftigt war, die aus dem Leitungsvermögen berechneten Werthe von  $i$  in ihrer Abhängigkeit vom Procentgehalt  $P$  zunächst an der Hand der Beobachtungen von F. Kohlrausch zu prüfen, las ich eine Notiz von Ostwald<sup>2)</sup>, in welcher eine Formel für die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Verdünnung mitgetheilt ist, die zwar nicht der Form, wohl aber der Sache nach vollkommen übereinstimmt mit der von mir oben gegebenen. Da Ostwald sich künftige eingehende Mittheilungen über diesen Punkt noch vorbehalten hat, indem er einstweilen nur die durchaus befriedigende Uebereinstimmung seiner Formel mit den Ergebnissen seiner früheren Beobachtungen constatirt, so glaube ich, ihm darin hier nicht vorgreifen zu sollen. Nur

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 632. 1887.

2) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 86. 1888.

sei mir eine allgemeine vorläufige Bemerkung gestattet über die Resultate, die ich bei der Vergleichung der von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> beobachteten Werthe der Leitungsfähigkeit mit den von mir aus der obigen Formel für  $i$  berechneten Werthen erhielt; denn in ihnen ist die Berechtigung der oben und im Folgenden mitgetheilten theoretischen Untersuchungen enthalten. Meine Formel für die Leitungsfähigkeit eines binären Electrolyts in verdünnter Lösung lautet, der obigen Auseinandersetzung gemäss:

$$K = \text{const.} (i - 1) \cdot P = a \cdot (\sqrt{1 + bP} - 1),$$

wobei  $a$  und  $b$  bei constanter Temperatur und constantem Druck constant. Da die Gültigkeit der Formel sich nur auf sehr verdünnte Lösungen, als erste Annäherung, erstreckt, so ist es gleichgültig, ob man in ihr den Gehalt  $P$  nach Gewichtsprocenten oder nach der Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit misst. Dennoch schliesst sie sich auch für mässige Verdünnungen Beobachtungen merklich besser an als die gewöhnliche quadratische Interpolationsformel. Bildet man aber eine zweite Annäherung, indem man nicht mehr  $P$  gegen 100 vernachlässigt, wodurch die Formel allerdings ein etwas complicirteres Aussehen gewinnt, so ist in den von mir bis jetzt untersuchten Fällen die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den theoretischen Werthen noch erheblich besser, und in diesem Umstand sehe ich die kräftigste Stütze für die Theorie. Die ausführliche Ableitung der genaueren Formel denke ich an einer anderen Stelle zu geben, möchte aber gleich jetzt bemerken, dass auch diese von dem Erscheinen eines Maximums der Leitfähigkeit, wie es z. B. beim LiCl beobachtet wird, keine Rechenschaft gibt. Denn wenn auch der Activitätscoefficient  $\alpha$ , das Verhältniss der Zahl der dissociirten Molecüle  $n_2$  zur normalen Gesamtzahl  $N = n_1 + n_2$ , mit wachsendem  $N$  stets abnimmt, so zeigt doch die absolute Zahl der activen Molecüle  $n_2$ , also auch das Leitungsvermögen, ein stetiges Anwachsen mit zunehmender Concentration, mithin kein Maximum. Daher reicht für concentrirtere Lösungen die hier behandelte Theorie nicht aus.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 1. 145. 1879.

Allgemeine Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes.

Nachdem durch Theorie und Erfahrung hinlänglich festgestellt scheint, dass die Molecüle vieler Stoffe in verdünnten Lösungen nicht in ihrer normalen Grösse, sondern manchmal in zersetztem, manchmal in mehrfach verbundenem Zustande existiren, und dass noch dazu der Grad der Zersetzung, resp. der Vereinigung mit dem Procentgehalt der Lösung variirt, erhebt sich die Frage, welche Correction an den<sup>1)</sup> allgemeinen, unter Voraussetzung der normalen Verhältnisse abgeleiteten Formeln für das chemische Gleichgewicht von Lösungen u. s. w. anzubringen ist, wenn man den nachgewiesenen Verhältnissen Rechnung trägt. Denn auch die von van't Hoff gegebene Gleichung kann nicht mehr genügen, wenn auf die Veränderlichkeit von  $i$  Rücksicht genommen wird.

Als Ausgangspunkt unserer Untersuchung benutzen wir die allgemeine, früher von mir entwickelte Formel<sup>1)</sup> für das chemisch-thermodynamische Gleichgewicht eines Systems von einander berührenden verdünnten Lösungen, festen Körpern, Gasmischen u. s. w. Dieselbe behält unter allen Umständen ihre Gültigkeit, sofern nur die wirklichen Molecülzahlen und die wirklichen Moleculargewichte für alle Stoffe in Rechnung gebracht werden. Aber eben deswegen ist diese Formel im allgemeinen zur unmittelbaren Anwendung nicht brauchbar; sie wird es nur dann, wenn alle in einer Lösung vorkommenden Stoffe ihr normales Moleculargewicht besitzen. Wir wollen daher im Folgenden durchweg unterscheiden zwischen „wirklicher“ Molecülzahl  $n$  und „normaler“ Molecülzahl  $N$  eines Stoffes. Als letztere bezeichnen wir immer die, welche sich aus der Annahme ergibt, dass alle Molecüle des Stoffes ihre normale durch die gewöhnliche Formel definirte Grösse haben; nur sie ist durch das Gewicht des Stoffes unmittelbar bestimmt. Ferner wollen wir, um ganz sicher zu gehen, die Reihe unserer Schlüsse noch von einer Voraussetzung befreien, die wir bisher immer gemacht haben, die aber nicht nur an und für sich unbegründet, sondern sogar einigermaßen unwahrscheinlich ist. Es ist die Annahme,

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 489. 1897.

dass ein Molecül des flüssigen Lösungsmittels (z. B. Wasser) identisch sei mit einem Molecül des dampfförmigen oder des festen Lösungsmittels. Hier, wo es so speciell auf Moleculargrößen ankommt, ist eine solche Annahme offenbar von vornherein unzulässig; es könnte ja z. B. ein flüssiges Molecül ebensowohl irgend ein Vielfaches eines Dampfmoecüls sein. Daher dehnen wir die Unterscheidung zwischen wirklicher und normaler Molecülzahl auch auf das Lösungsmittel selber ( $n_0$  und  $N_0$ ) aus;  $N_0$  ist immer bekannt, dagegen  $n_0$  nur für den gasförmigen Aggregatzustand, aus dem Avogadro'schen Gesetz. Nach diesen Festsetzungen lässt sich nun die Aufgabe einfach dahin präcisiren: die bekannte, für die wirklichen Molecülzahlen  $n$  gültige Gleichgewichtsformel so umzuformen, dass in ihr nur die normalen, der Beobachtung zugänglichen Molecülzahlen  $N$  vorkommen.

Es sei irgend eine verdünnte Lösung gegeben durch das Symbol:  $N_0 M_0, N_1 M_1, N_2 M_2, \dots$ , wobei die  $N$  und  $M$  die normalen Molecülzahlen und Moleculargewichte bedeuten. Hiervon verschieden ist das Symbol der wirklichen Größen:

$$n_0 m_0, n_1 m_1, n_2 m_2, \dots$$

Haben wir z. B. die Chlorkaliumlösung:



so lautet deren wirkliches Symbol:



wobei  $m_0$  ein gewisses unbekanntes Vielfaches von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $n_1$  die Zahl der unzersetzten,  $n_2 = n_3$  die der zersetzten Molecüle des Salzes bezeichnet. Hierbei ist  $n_1 + n_2 = N$  und  $(n_1 + 2n_2)/N = i$ , folglich  $n_1 = N(2 - i)$  und  $n_2 = N(i - 1)$ .

Wir stellen nun zunächst die allgemeine, für die wirklichen Molecülzahlen gültige Gleichgewichtsbedingung eines Systems von homogenen Körpern auf. Wenn die numerischen Concentrationen der einzelnen Molecülarten eines Körpers dargestellt werden durch:

$$c_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1 + n_2 + \dots}, \quad \dots$$

und bei einer etwaigen Reaction die Molecülzahlen geändert werden um:

$$\delta n_0 : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots = \nu_0 : \nu_1 : \nu_2 : \dots,$$

so besteht Gleichgewicht gegen diese Reaction, wenn:

$$\sum \nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots = K,$$

wobei  $K$  allein durch Temperatur und Druck bestimmt ist. Die Summe ist über alle einzelnen Körper des Systems zu erstrecken.

Diese Formel wird sich nun ändern, wenn statt der wirklichen Molecülzahlen  $n$  und Concentrationen  $c$  die normalen Molecülzahlen  $N$  und Concentrationen:  $C_0 = N_0 / (N_0 + N_1 + N_2 + \dots)$  u. s. w., ferner statt der wirklichen Umsetzungszahlen  $\nu$  die bekannten normalen:  $\delta N_0 : \delta N_1 : \delta N_2 : \dots = N_0 : N_1 : N_2 : \dots$  eingeführt werden, wir können aber die Aufgabe gleich vereinfachen durch die Erwägung, dass die Molecülzahlen der einzelnen Körper des Systems unabhängig voneinander in die obige Summe eingehen. Wenn daher irgend ein Körper eine von der normalen abweichende wirkliche Molecülzahl hat, so genügt es, ihn für sich allein zu betrachten. Daher fassen wir im Folgenden nur eine einzelne verdünnte Lösung ins Auge, welche den Beitrag:

$$\nu_0 \log c_0 + \nu_1 \log c_1 + \nu_2 \log c_2 + \dots$$

zu der allgemeinen Summe liefert, und berechnen die Form, die sie annimmt, wenn man darin die Zahlen  $N$ , resp.  $C$  einführt.

Beachten wir, dass  $c_0$  nahezu  $= 1$ , dagegen  $c_1, c_2 \dots$  sehr klein sind, so ergibt sich von selbst eine Eintheilung der möglichen Reactionen in zwei wesentlich verschiedene Classen, je nachdem durch sie die Molecülzahlen der gelösten Stoffe eine Aenderung erleiden oder nicht.

Erste Classe von Reactionen. Bei diesen Reactionen erleidet keine der Molecülzahlen der gelösten Stoffe eine Aenderung, d. h. für sie ist  $\nu_1 = \nu_2 = \dots = 0$ . (Reactionen physikalischer Art, z. B. Verdampfen, Gefrieren einer Lösung.) Dann reducirt sich die obige Summe auf das erste Glied:

$$\nu_0 \log c_0 = - \nu_0 \cdot \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n_0}.$$

In diesen Ausdruck gehen die Molecule der gelösten Stoffe nur mit ihrer Gesamtzahl ein; bezeichnet also wie bisher



$i$  das Verhältniss der wirklichen Molecülzahl  $n$  eines gelösten Stoffes zur normalen Molecülzahl  $N$ , so ist der Zähler des Bruches zu ersetzen durch die Summe der Producte  $iN$  für alle Stoffe und dadurch ist die Umformung vollzogen.

Während so für die gelösten Stoffe die Einführung der  $N$  statt der  $n$  eine bestimmte Formänderung der Gleichgewichtsgleichung bedingt, ist dasselbe nicht der Fall für das Lösungsmittel. Denn das Verhältniss  $v_0:n_0$  bleibt offenbar ungeändert, wenn man statt  $v_0$  und  $n_0$   $N_0$  und  $N_0$  einführt, da  $\delta N_0$  dasselbe Vielfache von  $\delta n_0$  ist, wie  $N_0$  von  $n_0$ . Daher darf man für das wirkliche Moleculargewicht des Lösungsmittels ohne weiteres das bekannte normale setzen, und alle Schlüsse, welche die statischen Erscheinungen des Gefrierens und des Verdampfens verdünnter Lösungen auf die Molecülzahl der gelösten Stoffe zu ziehen gestatten, sind unabhängig von einer Voraussetzung über das Grössenverhältniss der festen, flüssigen und dampfförmigen Molecüle des Lösungsmittels. Ebendeswegen gestatten sie aber auch keinen Einblick in diese Verhältnisse.

Zweite Classe von Reactionen. Bei diesen Reactionen wird die Molecülzahl eines oder mehrerer der gelösten Stoffe geändert, d. h. die Zahlen  $v_1, v_2 \dots$  sind nicht alle  $=0$ . Dann verschwindet das Glied mit  $\log c_0$  gegen die übrigen, in denen die Logarithmen grosse Werthe annehmen, und es bleibt ein Ausdruck von der Form:

$$v_1 \log c_1 + v_2 \log c_2 + \dots = v_1 \log \frac{n_1}{n_0} + v_2 \log \frac{n_2}{n_0} + \dots$$

da der Nenner in den Werthen der  $c$  sich wesentlich auf  $n_0$  reducirt. Nun sieht man zunächst wieder, dass man ohne Aenderung der Bedeutung des Ausdruckes für die Molecülzahl des Lösungsmittels  $N_0$  statt  $n_0$  setzen darf. Denn dadurch wird der Werth des Ausdruckes im allgemeinen zwar geändert, aber nur um eine additive Constante, die man sich in das  $K$  auf der rechten Seite der Gleichgewichtsgleichung einbegriffen denken mag. Also auch in diesem Falle ändert eine specielle Annahme über das Moleculargewicht des flüssigen Lösungsmittels nichts an dem Charakter des Gleichgewichtes.



Eine eingehendere Erörterung erheischt dagegen die Einführung der  $N$  und  $N$  statt der  $n$  und  $\nu$  für die gelösten Stoffe. Da die einzelnen Stoffe unabhängig voneinander in die zu betrachtende Summe eingehen, so genügt es offenbar, jeden gelösten Stoff für sich zu betrachten und die Aenderung zu untersuchen, welche die Form des ihm entsprechenden Ausdruckes durch die Einführung der normalen Moleculzahlen erleidet. Zunächst ist zu bemerken, dass die Werthe der  $\nu$  durch die  $N$  gar nicht bestimmt sind. Handelt es sich z. B. um eine Reaction, an der  $KCl$  in verdünnter wässriger Lösung mit  $a$  Moleculen theilnimmt, so ist hierfür  $N = a$  zu setzen (die Reaction in dem Sinne genommen, dass die  $a$  Moleculle entstehen); aber die  $\nu$  sind noch theilweise willkürlich, da gar nicht gesagt ist, welche Art von Moleculen an der Reaction theilnimmt. Bezeichnet nämlich  $n_1$  die Zahl der unzersetzten Moleculle  $KCl$ , ferner  $n_2 = n_3$  die der zersetzten  $K$  und  $Cl$ , so kann man etwa annehmen:  $\nu_1 = a$ ,  $\nu_2 = \nu_3 = 0$ , oder auch:  $\nu_1 = 0$ ,  $\nu_2 = \nu_3 = a$  u. s. w. Wenn Gleichgewicht bestehen soll, so muss für jede dieser beliebigen (virtuellen) Reactionen die allgemeine Bedingungsgleichung befriedigt sein. Theoretisch genommen ist es also ganz gleichgültig, welche von ihnen man zur Bildung der Gleichgewichtsgleichung benutzt, dagegen leiten praktische Gründe dazu, diejenige Reaction herauszugreifen, welche nur die am zahlreichsten vorhandenen Molecularten verändert, und die übrigen ganz unberührt lässt. Dann werden die den letzteren entsprechenden Umsetzungszahlen  $\nu = 0$ , und die betreffenden Glieder fallen ganz aus der betrachteten Summe heraus. In dem angeführten Beispiel von verdünnter  $KCl$ -Lösung wird man also, da die meisten Moleculle zersetzt sind,  $\nu_1 = 0$  und  $\nu_2 = \nu_3 = a$  annehmen, und diese Werthe in die Gleichung einsetzen. Daraus ergibt sich nun folgende allgemeine Regel:

„Wenn die Moleculle eines Stoffes in verdünnter Lösung nicht alle von normaler Beschaffenheit sind, so hat man bei der Aufstellung der Gleichgewichtsformel gerade so zu verfahren, als ob nur die am zahlreichsten auftretenden Molecularten des Stoffes in der Lösung vorhanden wären. Auf

die anderen Molecülarten wird dabei gar keine Rücksicht genommen.“

Dieser Satz beansprucht Gültigkeit für beliebige Lösungen in beliebigen Lösungsmitteln, einerlei ob  $i >$  oder  $< 1$ . Vor der van't Hoff'schen Formel hat er den Vorzug, dass er auf die Veränderlichkeit von  $i$  Rücksicht nimmt; ob er sich für den Gebrauch praktischer erweist, ist eine weitere Frage. Vergleichen wir für einen speciellen Fall, z. B. für die oben angeführte KCl-Lösung, die Ausdrücke, welche die Theorien von Guldberg-Waage, von van't Hoff und von mir für die Aufstellung des Gleichgewichts ergeben. Nach Guldberg-Waage<sup>1)</sup> hat man einfach einzusetzen:  $a \log C$ , nach van't Hoff<sup>2)</sup>:  $ia \log C$ , nach mir:  $2a \log \{C(i-1)\}$ ; denn  $C(i-1)$  ist die Concentration der Ionen K und Cl,  $= n_2/N_0$ , die grösser ist, als die der unzersetzten Molecüle KCl. Je mehr sich  $i$  der 2 nähert, um so geringer wird der Unterschied zwischen dem van't Hoff'schen Ausdruck und dem meinigen. Wenn  $i$  näher an 1 liegt (z. B. bei  $\text{CuSO}_4$ ), so ist die Zahl der unzersetzten Molecüle:  $n_1 = N \cdot (2-i)$  grösser als die der zersetzten, mithin liefert meine Formel den Ausdruck:  $a \log \{C \cdot (2-i)\}$ , der für  $i=1$  mit dem van't Hoff'schen zusammenfällt. — Wenn meine oben ausgesprochene Vermuthung richtig ist, dass sich das chemische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molecülarten eines und desselben Stoffes in verdünnter Lösung unter gewöhnlichen Umständen nur sehr langsam einstellt, so dürfte eine scharfe Bestätigung meiner unter Voraussetzung der Veränderlichkeit von  $i$  abgeleiteten Gleichgewichtsformel Schwierigkeiten darbieten; immerhin wird es von Interesse sein, die Bedingungen des von der Theorie geforderten absoluten Gleichgewichtszustandes möglichst vollständig kennen zu lernen.

Kiel, im Februar 1888.

1) Guldberg-Waage, Journ. f. prakt. Chem. 19. p. 69. 1879.

2) van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 481. 1887.

# IX. Ueber die Einwirkung einer geradlinigen electrischen Schwingung auf eine benachbarte Strombahn; von H. Hertz.

(Hierzu Taf. I Fig. 11–12.)

In einem früheren Aufsatze<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, in welcher Weise man in einem geradlinigen, ungeschlossenen Leiter die diesem Leiter eigenthümliche electrische Grundschiwingung erregen kann. Ich habe auch gezeigt, dass eine solche Schwingung in einem benachbarten, fast geschlossenen Stromkreise eine sehr kräftige Inductionswirkung ausübt, sobald der letztere Kreis von gleicher Schwingungsdauer mit der erregenden Schwingung ist. Da ich diese Wirkungen zu weiteren Untersuchungen zu benutzen gedachte, so verfolgte ich die Erscheinung durch die verschiedenen Lagen, welche der secundäre Kreis gegen den erregenden Strom einnehmen kann. Die über eine geschlossene Strombahn berechnete Integralwirkung der Induction eines Stromelementes ist durch die bestehende Electrodynamik eindeutig bestimmt. Da nun unsere secundäre Strombahn bis auf eine ausserordentlich kurze Funkenstrecke geschlossen ist, so vermuthete ich, dass diese Integralwirkung genügen würde, die neuen Erscheinungen zu erklären, doch fand ich, dass ich mich getäuscht hatte. Um zu einem Verständniss der nicht ganz einfachen Ergebnisse des Versuches zu gelangen, ist es nöthig, auch den secundären Kreis in jeder Hinsicht als ungeschlossenen Strom aufzufassen. Es genügt demgemäss nicht, auf die Integralkraft der Induction Rücksicht zu nehmen, sondern man muss die Vertheilung der Kraft auf die einzelnen Theile des Kreises beachten, und darf auch die electrostatische Kraft, welche von den sich ladenden Enden der Schwingung ausgeht, nicht ausser Rechnung lassen. Ursache hiervon ist die Geschwindigkeit, mit welcher in diesen Versuchen die Kräfte ihr Zeichen ändern. Eine sich langsam ändernde electrostatische Kraft vermöchte auch bei grösster Intensität in unserem

1) H. Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887, auch daselbst p. 543, wo auf die älteren Verdienste v. Bezold's hingewiesen ist.

secundären Leiter keinen Funken hervorzurufen, weil die freie Electricität des Leiters sich so vertheilen könnte und vertheilen würde, dass sie die äussere Kraft aufhobe; in unseren Versuchen aber ändert sich die Richtung der Kraft so schnell, dass die Electricität keine Zeit hat, jene Vertheilung anzunehmen.

Es ist für die Darstellung bequem, die Theorie vorauszusenden und an der Hand derselben die Erscheinungen zu besprechen, und ich werde deshalb diesen Weg einschlagen. Doch ist der logische Zusammenhang der entgegengesetzte, denn die mitgetheilten Thatsachen stehen fest unabhängig von der Theorie, und die entwickelte Theorie soll mehr in den Thatsachen, als in den gegebenen Erläuterungen ihre Stütze finden.

#### Der Apparat.

Bevor wir zur Entwicklung der Theorie schreiten, seien einige Worte den Apparaten gewidmet, mit welchen die Versuche ausgeführt wurden, und auf welche sich daher zunächst die Theorie bezieht. Der primäre Leiter bestand aus einem geraden Kupferdraht von 5 mm Durchmesser, an dessen Enden zwei aus Zinkblech gefertigte Kugeln von 30 cm Durchmesser befestigt waren. Der Abstand der Mittelpunkte der letzteren betrug 1 m. In der Mitte war der Draht durch die  $\frac{3}{4}$  cm lange Funkenstrecke unterbrochen, in welcher durch die möglichst kräftigen Entladungen eines grossen Inductoriums die Schwingungen erregt wurden. Die Richtung des Drahtes war horizontal, auch wurden die Versuche nur in der Nähe der durch den Draht gelegten Horizontalebene angestellt. Es ist dies keine Beschränkung der Allgemeinheit, da die Erscheinungen in jeder durch den Draht gelegten Meridionalebene die gleichen sein müssen. Die secundäre Strombahn, aus einem 2 mm starken Drahte gebildet, hatte die Gestalt eines Kreises von 35 cm Radius, welcher bis auf die kurze, durch eine Mikrometerschraube regulirbare Funkenstrecke geschlossen war. Die Kreisform war im Gegensatz zu den früheren Versuchen aus folgendem Grunde gewählt. Schon die ersten Versuche hatten gezeigt, dass die Funkenlänge in verschiedenen Punkten des secundären Lei-

ters verschieden gross ausfiel, wenn auch der Leiter als Ganzes nicht aus seiner Lage gerührt wurde. Bei Wahl der Kreisform war nun das Anbringen der Funkenstrecke in den verschiedenen Punkten in einfachster Weise möglich. Es war nämlich, um diese Aenderung auf das bequemste vornehmen zu können, der Kreis drehbar auf einer Axe befestigt, welche durch seinen Mittelpunkt ging und senkrecht auf seiner Ebene stand. Diese Axe wurde in verschiedenen Holzgestellen in solcher Weise befestigt, wie es für die jedesmaligen Versuche nöthig war.

Bei den gewählten Dimensionen war der secundäre Kreis sehr nahezu in Resonanz mit dem primären. Die genauere Abstimmung erfolgte durch kleine Metallbleche, welche zur Vermehrung der Capacität an den Polen angelöthet waren und bis zur Erreichung einer maximalen Funkenlänge vergrößert oder verkleinert wurden.

Zerlegung der auf den secundären Kreis wirkenden Kräfte.

Wir nehmen an, dass in jedem Punkte die electriche Kraft, ohne ihre Richtung zu verändern, als einfache periodische Function der Zeit hin und her schwankt; auch nehmen wir an, dass diese Schwankung in allen Punkten gleiche Phase habe. Wenigstens für die Nähe des primären Leiters trifft das zu, und wir beschränken uns zunächst auf die Nähe. Wir bestimmen einen Punkt des secundären Kreises durch seinen im Kreise gemessenen Abstand  $s$  von der Funkenstrecke, und nennen  $\Sigma$  die Componente der electriche Kraft, welche zu beliebiger Zeit im Punkte  $s$  in der Richtung des Kreiselementes  $ds$  wirkt. Dann ist  $\Sigma$  eine Function von  $s$ , welche nach Durchlaufung der ganzen Kreislänge  $S$  wieder zu ihrem Anfangswerthe zurückkehrt. Es gibt also eine Entwicklung von  $\Sigma$  nach Kreisfunctionen, deren Anfang ist:  $\Sigma = A + B \cos 2\pi s/S + \dots + B' \sin 2\pi s/S + \dots$ . Die höheren Glieder berücksichtigen wir nicht. Sie bewirken, dass unsere Folgerungen nur angenähert gelten, insbesondere, dass in solchen Lagen, in welchen wir auf Verschwinden der Funken rechnen, doch noch schwache Funken auftreten. Doch haben unsere Versuche einstweilen nicht die Feinheit,

dass eine Betrachtung jener Glieder nützlich oder auch nur möglich wäre. Fassen wir dagegen die angemarkten Glieder näher ins Auge.

Die Kraft  $A$  zunächst wirkt in gleichem Sinne mit gleicher Grösse in allen Theilen des Kreises. Die electrostatische Kraft trägt zu  $A$  nichts bei, da dieselbe, um den Kreis herum integrirt, das Integral Null ergibt. Vielmehr entspricht  $A$  der Integralkraft der Induction. Man weiss, dass diese gemessen wird durch die in der Zeiteinheit erfolgende Aenderung der Zahl der magnetischen Kraftlinien, welche den Kreis durchschneiden. Betrachten wir das magnetische Feld, in welchem sich der Kreis befindet, als homogen, so wird demnach  $A$  proportional sein derjenigen Componente der magnetischen Kraft, welche senkrecht auf der Ebene des secundären Kreises steht.  $A$  wird also verschwinden, wenn die Richtung der magnetischen Kraft in die Ebene des secundären Kreises fällt. Der Kraft  $A$  entspricht eine Schwingung, deren Intensität unabhängig ist von der Lage der Funkenstrecke im Kreise; wir wollen die dieser Schwingung entsprechende Funkenlänge  $\alpha$  nennen.

Was nun die übrigen beiden Glieder anlangt, so bemerken wir zunächst, dass die Kraft  $B' \sin 2\pi s/S$  nicht im Stande ist, die Grundschiwingung unseres Kreises zu erregen. Denn da sie völlig symmetrisch zu beiden Seiten der Funkenstrecke ist, so beeinflusst sie beide Pole in gleichem Sinne, kann daher eine Verschiedenheit derselben nicht hervorrufen. Anders verhält es sich mit der Kraft  $B \cos 2\pi s/S$ . Theilen wir den Kreis, von der Funkenstrecke ausgehend, in vier gleiche Theile, so wirkt in den beiden der Funkenstrecke gegenüberliegenden Theilen die Kraft in gleichem Sinne und regt die Grundschiwingung kräftig an. Allerdings stellt sich dieser Kraft die Kraft in denjenigen Theilen entgegen, welche der Funkenstrecke anliegen, aber sie vermag hier nicht in gleicher Weise zur Wirkung zu kommen. Denn da die Strömung an den offenen Enden des Kreises stets Null sein muss, ist die Electricität in der Nähe dieser Enden nicht in gleicher Freiheit beweglich, wie in der Mitte des Kreises. Man wird sich die Bedeutung dieses etwas abgekürzten Aus-

druckes versinnlichen an dem Bilde einer zwischen zwei festen Punkten ausgespannten Saite, deren mittlere und äussere Theile von entgegengesetzt gerichteten Kräften angegriffen werden. Die Saite als Ganzes wird den auf ihre Mitte wirkenden Kräften folgen, und der Grundton der Saite wird ertönen, wenn die Kräfte im Rhythmus desselben hin und her schwanken. So wird denn auch durch das Glied  $B \cos 2\pi s/S$  die Grundschiwingung unseres Kreises erregt werden, und zwar in derjenigen Richtung, mit welcher sie erregt würde, wenn nur in dem der Funkenstrecke gegenüberliegenden Drahttheile die Kraft thätig wäre. Die Intensität der Schwingung wird übrigens proportional sein der Grösse  $B$ . Um die Bedeutung derselben zu erkennen, wollen wir annehmen, das electrische Feld, in welchem sich der Kreis befindet, sei nahezu homogen. Nennen wir alsdann  $E$  die Grösse der in diesem Felde wirkenden electrischen Gesamtkraft,  $\omega$  den Winkel, welchen ihre Richtung mit der Ebene des secundären Kreises bildet, und  $\vartheta$  den Winkel, welchen die Projection der Kraft auf diese Ebene mit der vom Centrum nach der Funkenstrecke gezogenen Geraden bildet, so ist angenähert  $\Sigma = E \cos \omega \sin (2\pi s/S - \vartheta)^1$ , und also  $B = -E \cos \omega \sin \vartheta$ . Der Werth von  $B$  hängt also unmittelbar ab von der Gesamtkraft, sowohl electrostatische als electrodynamische Ursachen tragen zu demselben bei.  $B$  wird Null, wenn  $\omega = 90^\circ$  ist, d. h. wenn die Gesamtkraft senkrecht steht auf der Ebene des Kreises, und zwar in diesem Falle für alle Lagen der Funkenstrecke im Kreise.  $B$  wird aber auch Null, wenn  $\vartheta = 0$  ist, d. h. wenn die Projection der electrischen Kraft auf die Ebene des Kreises die Richtung vom Centrum des Kreises auf die Funkenstrecke zu besitzt. Führen wir die Funkenstrecke in irgend einer Lage des Kreises in demselben herum, so ändert sich der Winkel  $\vartheta$ , entsprechend ändert sich  $B$  und entsprechend auch die Intensität der Schwingung und die Funkenlänge. Die Funkenlänge, welche

1) Ist das Feld wirklich homogen, so ist demnach  $A = 0$ , und  $A$  wird also klein sein, wenn das Feld angenähert homogen ist. Das hindert aber nicht, dass die Kraft  $A$  eine Schwingung von gleicher Grössenordnung wie die Kraft  $B \cos 2\pi s/S$  erzeugt.



dem zweiten Gliede unserer Entwicklung entspricht, kann also angenähert dargestellt werden durch die Formel  $\beta \sin \vartheta$ .

Die beiden Glieder, welche jedes für sich die Funkenlänge  $\alpha$  und  $\beta \sin \vartheta$  hervorrufen, haben in Hinsicht der Zeit gleiche Phase. Gleiche Phase haben also auch die erregten Schwingungen, und ihre Amplituden addiren sich. Da die Funkenlängen nun den maximalen Gesamtamplituden nahezu proportional sind, so addiren sich auch die Funkenlängen. Führen wir demnach in irgend einer Lage des secundären Kreises die Funkenstrecke in demselben herum, so muss sich die Funkenlänge darstellen lassen in der Form  $\alpha + \beta \sin \vartheta$ . Gleiche absolute Werthe des Ausdrucks bei verschiedenem Vorzeichen bedeuten dabei Gleiches, da sich die Richtung der Schwingung in der Funkenlänge nicht ausspricht. Von welchen Umständen  $\alpha$  und  $\beta$  abhängen, haben wir angegeben, ihre absoluten Werthe zu finden, würde nur einer sehr entwickelten Theorie gelingen, doch genügt das Bisherige zum Verständniss der Erscheinungen.

Die Ebene des secundären Kreises ist vertical.

Stellen wir nun unseren Kreis irgendwo in der Nähe des primären Leiters so auf, dass seine Ebene vertical steht, sein Mittelpunkt aber in die durch den primären Leiter gelegte Horizontalebene fällt. Wir beobachten keine Funken im Kreise, sobald die Funkenstrecke auf der einen oder der anderen Seite ebenfalls in die Horizontalebene fällt, in anderen Lagen der Funkenstrecke aber treten mehr oder minder lange Funken auf. Da Auslöschung in zwei diametral entgegengesetzten Punkten eintritt, ist das  $\alpha$  unserer Formel hier stets gleich Null,  $\vartheta$  wird dann gleich Null, wenn die Funkenstrecke in die Horizontalebene fällt. Wir schliessen daraus: Erstens, dass die Linien der magnetischen Kraft in der Horizontalebene überall senkrecht stehen und im Raume also Kreise um die primäre Schwingung bilden, wie es auch die Theorie verlangt. Zweitens, dass die Linien der electrischen Kraft in den Punkten der Horizontalebene in diese Ebene selbst und überall im Raume also in die durch die primäre Schwingung gelegten Ebenen fallen, was ebenfalls



auch von der Theorie gefordert wird. Entfernen wir in irgend einer der hier betrachteten Lagen durch Drehung des Kreises um seine Axe die Funkenstrecke aus der Horizontalebene, so nimmt die Funkenlänge zu, bis die Funken im höchsten oder tiefsten Punkt des Kreises anlangen, woselbst sie Längen bis zu 2—3 mm erlangen. Dass die auftretenden Funken der Grundschiwingung des Kreises angehören, wie es unsere Theorie verlangt, und nicht etwa der ersten Oberschiwingung, was zu vermuthen nahe liegt, kann auf verschiedene Weise nachgewiesen werden. So zeigt man durch kleine Aenderungen am Kreise, dass die Schwiwing, welche diese Funken hervorruft, in Resonanz steht zur primären Schwiwing, was für die Oberschiwingungen nicht zutrifft. Ferner erlöschen die Funken, wenn man den Kreis durchschneidet in den Punkten, in welchen er die Horizontalebene durchsetzt, obwohl diese Punkte in Hinsicht der ersten Oberschiwingung Knotenpunkte sind.

Halten wir nun die Funkenstrecke im höchsten Punkte fest und drehen den Kreis um eine verticale, durch seinen Mittelpunkt und die Funkenstrecke gelegte Axe, so finden wir, dass während einer vollen Drehung die Funken zweimal einen Maximalwerth erreichen und zweimal entweder Null werden oder doch der Auslöschung nahe kommen. Offenbar sind die Lagen, in welchen ersteres eintritt, diejenigen, in welchen die Richtung der electrischen Kraft in die Ebene des Kreises fällt ( $\varpi = 0$ ); die Lagen aber, in welchen letzteres eintritt, sind diejenigen, in welchen jene Richtung auf dieser Ebene senkrecht steht ( $\varpi = 90^\circ$ ). Wir haben also nunmehr ein Mittel, die Richtung der electrischen Kraft in jedem Punkte zu erkennen. Ich habe für eine Reihe von Punkten die Lage, in welcher die Funken sehr kurz wurden oder völlig verlöschten, aufgesucht und dieselben unmittelbar nach der Natur aufgenommen. Der untere Theil der Zeichnung (Fig. 11) gibt die Resultate.  $AA'$  ist der primäre Leiter, die geraden Linien  $mn$  sind die Projectionen des secundären Leiters auf die Horizontalebene, doch sind nicht alle beobachteten Lagen in die Zeichnung aufgenommen. Die kurzen Geraden, welche auf jenen senkrecht stehen,

geben die Richtung der Kraft. Da diese Kraft nirgends Null wird, wenn man von der Kugel  $A$  zur Kugel  $A'$  geht, so wechselt sie ihr Zeichen nicht; es war also erlaubt, die Senkrechten mit Pfeilspitzen zu versehen in der Art, wie es geschehen ist. An die Zeichnung knüpfen wir die folgenden Bemerkungen:

1. Die Vertheilung der Gesamtkraft in der Nähe der geradlinigen Schwingung ist sehr ähnlich der Vertheilung der electrostatischen Kraft, welche von den Enden der Schwingung ausgeht. Insbesondere stimmt die Richtung der Gesamtkraft in der Nähe der Mitte der Schwingung überein mit derjenigen der electrostatischen Kraft; die derselben entgegenstehende electrodynamische Kraft wird also überwältigt. Auch die Theorie ergibt, dass in diesen Gegenden die Kraft der Induction schwächer ist als die electrostatische Kraft.

2. Doch bemerkt man ganz wohl einen Einfluss der Inductionswirkung. Es erscheinen nämlich die Kraftlinien gewissermassen von der Axe der Schwingung weggedrängt; sie machen einen grösseren Bogen, um von  $A$  nach  $A'$  zu gelangen, als wenn nur die electrostatische Kraft thätig wäre.<sup>1)</sup> Es erklärt sich dies daraus, dass die Inductionskraft die dem primären Leiter parallele Componente der electrostatischen Kraft schwächt, auf die zum primären Leiter senkrechte Componente aber ohne Einfluss ist.

Die Ebene des secundären Kreises liegt horizontal.

Die Erscheinungen, welche eintreten, wenn die Ebene des secundären Kreises in die Horizontalebene fällt, wollen wir mit Hülfe der oberen Hälfte der Zeichnung (Fig. 11) erläutern. Wir bringen zuerst den Kreis in die Lage  $L$ , in welcher sich sein Mittelpunkt in der Verlängerung der primären Schwingung befindet. Dass hier Auslöschung der Funken eintritt, wenn die Funkenstrecke in die Punkte  $t_1$  und  $t'_1$  fällt, dürfen wir schon aus rein geometrischen Gründen aus dem Vorangegangenen schliessen; ebenso dass sich

1) Es trat dies in der grossen Originalzeichnung besser hervor, als in der verkleinerten Copie.

maximale und gleiche Funkenlängen in den Punkten  $a_1$  und  $a'_1$  finden. In meinen Versuchen betrugen diese Funkenlängen 2,5 mm. Verschieben wir nun den Kreis ein wenig seitlich aus der bisherigen Lage heraus in die Lage II. Hier wird der Kreis von magnetischen Kraftlinien durchsetzt, das um den Kreis genommene Integral der Inductions-kraft verschwindet nicht,  $\alpha$  ist nicht Null. Unser Ausdruck  $\alpha + \beta \sin \vartheta$ , in welchem  $\alpha$  zunächst einen kleinen Werth hat, lässt also, da wir auf das Vorzeichen keine Rücksicht nehmen, zwei verschieden grosse Maxima  $\beta + \alpha$  und  $\beta - \alpha$  erwarten, welche für  $\vartheta = 90^\circ$  eintreten, und deren Verbindungslinie also auf der Richtung der electricischen Kraft senkrecht steht. Diese zwei Maxima müssen getrennt sein durch zwei Punkte der Funkenlosigkeit in der Nähe des kleineren Maximums. Dem entspricht die Erscheinung. Denn in den Punkten  $b_2$  und  $b'_2$  finden wir zusammengedrückt unsere Nullpunkte wieder, dazwischen in den Punkten  $a_2$  und  $a'_2$  maximale Funkenlängen, und zwar in  $a_2$  von 3,5 mm, in  $a'_2$  von 2 mm Länge. Die Linie  $a_2 a'_2$  steht nahezu senkrecht auf der Richtung der electricischen Kraft. Damit unsere Erklärung vollständig sei, haben wir noch zu zeigen, dass  $a_2$  der Summe,  $a'_2$  der Differenz der Wirkungen entsprechen müsse. Fassen wir den Fall ins Auge, dass die Funkenstrecke in  $a_2$  liegt. Während die Kugel  $A$  positiv geladen ist, treibt die electricische Gesamtkraft in dem  $a_2$  gegenüberliegenden Theile des Kreises die positive Electricität von  $A$  weg, sucht also die positive Electricität in eine Kreisbewegung zu setzen, welche in unserer Zeichnung dem Sinne des Uhrzeigers entspricht. Zwischen den Kugeln  $A$  und  $A'$  ist die electrostatische Kraft zu derselben Zeit von  $A$  gegen  $A'$  hin gerichtet, die ihr stets entgegengesetzte Inductions-kraft ist also in der Nähe der Strombahn auf  $A$  zu gerichtet und ist überall im Raume dieser Richtung parallel. Da diese Kraft nun in unserem Kreise in der Nähe der primären Schwingung stärker wirkt als in der Ferne derselben, so sucht auch sie die positive Electricität in eine Kreisbewegung zu setzen, welche dem Sinne des Uhrzeigers entspricht. Beide Ursachen wirken also in  $a_2$  in dem gleichen Sinne und verstärken sich. Ganz

analog zeigt man, dass sie sich in  $a'_2$  schwächen. Die Erscheinung ist sonach vollständig erklärt.

Rücken wir nun mit unserem Kreise der Mitte der primären Schwingung näher nach III. Die beiden Punkte der Auslöschung fallen hier in einen zusammen, das eine Maximum ist verschwunden, dem einen sehr ausgedehnten Gebiet der Auslöschung  $a'_3$  liegt das zweite Maximum  $a_3$  gegenüber mit einer Funkenlänge von 4 mm. Offenbar ist hier  $\alpha = \beta$  und die Funkenlänge durch die Formel  $\alpha(1 + \sin \vartheta)$  dargestellt. Die Linie  $a_3 a'_3$  steht wieder senkrecht auf der Richtung der electricischen Kraft. Nähern wir den Kreis weiter der Mitte der primären Schwingung, so wächst  $\alpha$  über  $\beta$  hinaus. Der Ausdruck  $\alpha + \beta \sin \vartheta$  wird dann für keinen Werth von  $\vartheta$  mehr Null, sondern geht zwischen dem Maximalwerth  $\alpha + \beta$  und dem Minimalwerth  $\alpha - \beta$  hin und her. So zeigt denn auch der Versuch in den fraglichen Lagen des Kreises keine Punkte der Funkenauslöschung mehr, sondern nur Maxima und Minima der Funken. In der Lage IV haben wir in  $a_4$  eine Funkenlänge von 5,5 mm, in  $a'_4$  eine Länge von 1,5 mm. In der Lage V haben wir in  $a_5$  eine Funkenlänge von 6 mm, in  $a'_5$  eine solche von 2,5 mm<sup>1)</sup>, in den mittleren Punkten mittlere Längen. Die Verbindungslinie  $aa'$  dreht sich beim Uebergang aus der Lage III in die Lage V schnell aus der zur primären Strömung parallelen in die zu derselben senkrechten Richtung, bleibt also stets angenähert senkrecht zur Richtung der electricischen Kraft.

In den zuletzt erwähnten Lagen verdanken die Funken im wesentlichen der Inductionskraft ihre Entstehung. Es war also kein Fehler, wenn ich in meiner ersten Arbeit die Erscheinung in diesen Lagen als eine Inductionswirkung ansprach. Gänzlich unabhängig von electrostatischen Ursachen ist die Funkenbildung indessen auch in diesen Lagen nur dann, wenn wir die Funkenstrecke in die mittlere Lage zwischen Maximum und Minimum bringen, woselbst  $\beta \sin \vartheta$  gleich Null wird.

1) In diesen Lagen muss der secundäre Funken vor dem Licht des primären Funkens geschützt werden, wenn der Versuch rein sein soll.

Die übrigen Lagen des secundären Kreises.

Diejenigen Lagen, welche wir noch nicht besprochen haben, und in welchen der secundäre Kreis geneigt ist gegen die Horizontalebene, lassen sich als Uebergangszustände zwischen den besprochenen Lagen auffassen. Ich habe keine Erscheinungen bemerkt, welche sich nicht in den Rahmen der gegebenen Theorie fügten, wohl aber Bestätigungen der Theorie gefunden. Betrachten wir nur einen Fall. Der Kreis liege zunächst in der Horizontalebene in der Lage V, und die Funkenstrecke liege der primären Schwingung zugewandt im Punkte  $a_5$ . Der Kreis werde nun um eine horizontale Axe, welche durch seinen Mittelpunkt parallel zur primären Schwingung gelegt ist, gedreht, sodass die Funkenstrecke sich hebt. Die electriche Kraft bildet während der Drehung stets einen rechten Winkel mit der vom Mittelpunkt zur Funkenstrecke gezogenen Geraden, somit ist  $\vartheta$  stets gleich  $90^\circ$ .  $\beta$  hat in allen Lagen nahezu den gleichen Werth;  $\alpha$  aber ändert sich nahe wie der Cosinus des Neigungswinkels  $\varphi$  der Kreisebene gegen die Horizontalebene, da  $\alpha$  den vom Kreise geschnittenen magnetischen Kraftlinien proportional ist. Bezeichnet daher  $\alpha_0$  den Werth von  $\alpha$  für die Ausgangslage, so ist der Werth von  $\alpha$  in den übrigen Lagen  $\alpha_0 \cos \varphi$ , und es ist also zu erwarten, dass der Zusammenhang der Funkenlänge mit dem Winkel  $\varphi$  durch den Ausdruck  $\alpha_0 \cos \varphi + \beta$ , worin  $\alpha_0 > \beta$ , gegeben sei. Dies bestätigt die Erfahrung. Denn indem wir die Funkenstrecke heben, nimmt die Länge der Funkenstrecke von dem Anfangswerthe von 6 mm an gleichmässig ab, erreicht im höchsten Punkte ihrer Bahn die Länge von 2 mm, sinkt dann aber im zweiten Quadranten weiter bis fast auf Null, wächst wieder bis zu dem kleineren Maximum von 2,5 mm, welches in der Horizontalebene stattfindet, um wieder abzunehmen und nach Durchlaufung derselben Zustände in umgekehrter Richtung zum Anfangswerthe zurückzukehren.

Halten wir während der letzterwähnten Drehung den Kreis fest in derjenigen Lage, in welchem sich die Funkenstrecke im höchsten Punkte ihrer Bahn befindet, so lässt eine verticale Hebung des ganzen Kreises die Funken schwächer

werden und schliesslich fast verschwinden, eine verticale Senkung befördert die Entwicklung der Funken. Befindet sich die Funkenstrecke unter übrigens gleichen Umständen im tiefsten Punkte, so gelten die entgegengesetzten Aussagen. Diese Erscheinungen lassen sich durch rein geometrische Betrachtungen aus dem Vorangegangenen ableiten.

#### Die Kräfte in grösseren Abständen.

Wir haben oben einen Weg angegeben, die Richtung der electrischen Gesamtkraft in jedem Punkte auf dem Wege des Versuchs zu ermitteln. Es liegt nahe, diesen Weg auch in grösseren Entfernungen zu betreten, und der Versuch erscheint um so lohnender, als die verschiedenen bestehenden Theorien der Electrodynamik in Hinsicht auf die Vertheilung der Kraft in der Umgebung eines ungeschlossenen Stromes weit auseinander gehen. Wir stellen also die Ebene unseres Kreises in die verticale Lage, bringen die Funkenstrecke in den höchsten Punkt und suchen durch Drehung um eine verticale Axe zu ermitteln, in welcher Lage die Funken am längsten sind, in welcher Lage sie verlöschen oder fast verlöschen. Indem wir uns nun zunächst auf 1—1,5 m von der primären Schwingung entfernen, stossen wir auf eine unerwartete Schwierigkeit. Die Maxima und Minima verlieren nämlich, abgesehen von bestimmten Lagen, an Deutlichkeit, sodass eine Einstellung auf dieselben schwer ist, ja in gewissen Punkten werden die Unterschiede der Funkenlängen während der Drehung des Kreises so klein, dass die Angabe einer bestimmten Richtung der Kraft unmöglich wird. Bemerkenswerth ist nun, dass diese Schwierigkeit wieder verschwindet, wenn wir eine Entfernung von etwa 2 m überschritten haben. Allerdings sind die Funken jetzt sehr klein, dieselben müssen im Dunkeln und mit der Lupe beobachtet werden, aber sie erlöschen scharf in einer bestimmten Lage des Kreises und sind am kräftigsten in der dazu senkrechten Lage. In den grösseren Entfernungen nehmen die Funken nur sehr langsam ab. Die äusserste Entfernung, bis zu welcher sie sich verfolgen lassen, habe ich noch nicht feststellen können. Als ich den primären

Leiter in der einen Ecke eines grossen Hörsaales von 14 m Länge und 12 m Breite aufstellte, waren noch in den entferntesten Theilen des Saales die Funken wahrnehmbar, der ganze Raum schien erfüllt von den Schwingungen der electrischen Kraft. In den benachbarten Räumen war freilich auch in geringeren Abständen die Wirkung nicht mehr merklich, durch feste Wände geht sie nur sehr gedämpft hindurch. In dem genannten Hörsaal bestimmte ich nun die Vertheilung der Kraft in folgender Weise: Wo die Richtung der Kraft fest bestimmbar war, wurde sie durch einen Kreidestrich auf dem Boden des Raumes angegeben; wo sie aber nicht wohl bestimmbar war, wurde ein Stern auf den Boden gezeichnet. Die Figur 12 gibt ein verkleinertes Bild eines Theiles der so entstandenen Zeichnung; wir wollen an dieselbe die folgenden Bemerkungen knüpfen:

1. In Entfernungen, welche 3 m übertreffen, ist die Kraft überall parallel der primären Schwingung. Es ist dies offenbar das Gebiet, in welchem nur noch die Inductionskraft wirksam ist, während die electrostatische Kraft schon unmerklich geworden ist. Alle Theorien stimmen darin überein, dass die Kraft der Induction eines Stromelementes abnehme umgekehrt proportional der Entfernung, während die electrostatische Kraft als Differenzwirkung der beiden Pole abnimmt umgekehrt proportional der dritten Potenz der Entfernung. Es ist bemerkenswerth, dass in der Richtung der Schwingung die Wirkung sehr viel schneller abnimmt, als in der dazu senkrechten Richtung, sodass in ersterer die Wirkung sich schon in 4 m Entfernung kaum wahrnehmen lässt, während sie in letzterer Richtung jedenfalls weiter als auf 12 m reicht. Viele der als möglich angenommenen Elementargesetze der Induction werden versagen, wenn sie auf die Uebereinstimmung mit diesen Ergebnissen des Versuchs geprüft werden.

2. Dass in Entfernungen, welche kleiner als 1 m sind, der Charakter der Vertheilung durch die electrostatische Kraft gegeben ist, haben wir schon früher erwähnt.

3. In den Punkten zweier bestimmten Geraden lässt sich die Richtung der Kraft in allen Entfernungen bestimmen. Die



erste dieser Geraden ist die Richtung der primären Schwingung selbst, die zweite ist die auf der Mitte der primären Schwingung errichtete Senkrechte. In der letzteren wird die Grösse der Kraft in keiner Entfernung gleich Null, die Grösse der durch sie erregten Funken nimmt gleichmässig von grösseren zu kleineren Werthen ab. Auch in dieser Hinsicht stehen die Erscheinungen im Widerspruch mit einzelnen der möglichen Elementargesetze, welche ein Verschwinden in bestimmter Entfernung verlangen.

4. Ein eigenthümliches Ergebniss des Versuchs ist die Existenz der Gebiete, in welchen sich die Richtung der Kraft nicht bestimmen lässt, und welche in unserer Zeichnung durch je einen Stern bezeichnet sind. Im Raume bilden diese Gebiete zwei Ringe um die geradlinige Schwingung. Da die Kraft hier in allen Richtungen nahezu gleich stark wirkt, ohne doch gleichzeitig in den verschiedenen Richtungen wirken zu können, so muss sie die verschiedenen Richtungen nacheinander annehmen. Man kann die Erscheinung daher wohl nur dahin deuten, dass die Kraft hier nicht unter gleichbleibender Richtung ihre Grösse ändere, sondern vielmehr bei nahezu gleicher Grösse ihre Richtung ändere, indem sie bei jeder Schwingung die Zeichen der Windrose durchkreist. Ich habe dies Verhalten ebensowenig zu erklären vermocht aus den in unserer vereinfachten Theorie vernachlässigten Gliedern, als aus den Oberschwingungen, welche ja unserer Grundschwingung wohl beigemischt sein mögen. Auch scheint mir, dass keine der Theorien, welche auf die Annahme einer unvermittelten Fernwirkung aufgebaut sind, etwas Aehnliches vermuthen lässt. Eine einfache Erklärung der Erscheinung aber ergibt sich, wenn man für die electrostatische Kraft und die Kraft der Induction verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeiten zulässt. Denn in den Gebieten, von welchen wir reden, stehen beide Kräfte senkrecht aufeinander und sind von gleicher Grössenordnung; haben dieselben also infolge des durchlaufenen Weges eine merkliche Phasenverschiebung gegeneinander erhalten, so wird ihre Resultante, die Gesamtkraft, bei jeder Schwingung die Richtungen der



Windrose durchlaufen, ohne in einer Lage sich der Null zu nähern.

Eine verschiedene Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrostatischen und der electrodynamischen Kraft setzt eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit mindestens einer derselben voraus. Es scheint mir daher sehr wahrscheinlich, dass hier die erste Andeutung für eine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrischen Fernwirkungen vorliege.

In meiner vorigen Arbeit habe ich angemerkt<sup>1)</sup>, dass geringfügige Umstände oft ohne ersichtlichen Zusammenhang die Fähigkeit des primären Funkens, Schwingungen zu erregen, zerstören. Wenigstens einen derartigen Umstand habe ich auf seine gesetzmässige Grundlage zurückführen können. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Beleuchtung des primären Funkens die Befähigung desselben zur Erregung schneller electrischer Bewegungen aufhebt. Beobachtet man also die in einem secundären Leiter inducirten Funken, oder die Funken in einem beliebigen, an den Entladungskreis angeschlossenen Nebenkreis, so sieht man diese Funken erlöschen, sobald in der Nähe des primären Funkens ein Stück Magnesiumdraht abgebrannt oder eine electrische Bogenlampe angezündet wird. Gleichzeitig verliert der primäre Funke dann seinen knallenden Klang. Besonders empfindlich ist der Funke gegen das Licht einer zweiten Entladung. So bleiben die Schwingungen stets aus, wenn man aus den einander zugekehrten Flächen der Polkugeln durch einen isolirten kleinen Leiter Funken zieht, diese Funken mögen noch so unscheinbar sein. Ja, es genügt, eine feine Spitze dem Funken zu nähern oder einen Punkt der inneren Flächen der Polkugeln mit einer Siegellackstange, einem Glasstab, einem Glimmerblättchen zu berühren, um die Natur des Funkens zu verändern und die Schwingungen aufzuheben. Einige naheliegende Versuche scheinen mir zu zeigen, und weitere Versuche werden es gewiss bestätigen, dass auch in den letztgenannten Fällen das Licht einer für das Auge kaum sichtbaren Seitenentladung die wirksame Ursache der Veränderung ist.

1) l. c. p. 425.

Diese Erscheinungen sind offenbar eine besondere Form derjenigen Einwirkung des Lichts auf die electricische Entladung, von welcher ich vor einiger Zeit eine erste Form beschrieben habe, und welche inzwischen auch von den Herren E. Wiedemann, H. Ebert und W. Hallwachs in weiteren Formen studirt worden ist.

Karlsruhe, im Februar 1888.

---

**X. Bemerkungen zu der Abhandlung des  
Hrn. F. Narr: „Ueber die Leitung der Electricität  
durch Gase“; von R. Nahrwold.**

---

Im Februarhefte dieser Annalen ist von Hrn. Narr<sup>1)</sup> eine Abhandlung „Ueber die Leitung der Electricität durch Gase“ erschienen. Hier äussert derselbe eine irrthümliche Ansicht über die Tragweite, die ich den von mir angestellten Beobachtungen über Luftpolelectricität zuschreibe. Hr. Narr sagt: „Auch er — Nahrwold<sup>2)</sup> — gelangte zu der sehr wahrscheinlichen Folgerung, dass atmosphärische Luft und ebensowohl auch andere Gase nicht statisch electricisirt werden können, und dass der Verlust, den ein mit Electricität belegter Körper in einem Gasraume erleide, nur auf Rechnung des Staubes, der in demselben schwebt, gesetzt werden dürfe.“

Die erstere dieser beiden Behauptungen habe ich in der That als eine sehr wahrscheinliche Folgerung aus den in der zweiten der oben citirten Arbeiten beschriebenen Beobachtungen hingestellt. Wenn ich hier aber von einer statischen Electricisirung eines Gases spreche, so habe ich, was ja auch aus der ganzen Anordnung der Versuche hervorgeht, ein abgeschlossenes Gasquantum im Auge und nicht einzelne Gasmoecüle. Dass ein solches Gasquantum nicht statisch electricisch sein kann, wie z. B. ein fester Körper, glaubte ich

1) F. Narr, Wied. Ann. 33. p. 295. 1888.

2) Nahrwold, Wied. Ann. 5. p. 460. 1878 u. 31. p. 448. 1887.

aus den dort angegebenen Versuchen als sehr wahrscheinlich folgern zu dürfen. Ich konnte aus denselben jedoch keinen Schluss ziehen über den Verbleib der z. B. aus einer Spitze ausströmenden Electricität: ob durch sie die einzelnen Luftmoleculé electrifizirt und in lebhafte Bewegung gesetzt werden, sodass die Ladung nach der Zufuhr von Electricität sofort — nämlich in der Zeit zwischen der Zuführung und der gleich darauf folgenden Beobachtung — wieder verschwunden ist, ob Dissociationen stattfinden, ob noch andere Verhältnisse ins Spiel kommen, darüber konnte keine Folgerung aufgestellt werden.

Die zweite der oben angeführten Behauptungen, ich halte es auch für sehr wahrscheinlich, „dass der Verlust, den ein mit Electricität belegter Körper in einem Gasraume erleide, nur auf Rechnung des Staubes, der in demselben schwebt, gesetzt werden dürfe“, kann sich nur auf eine Stelle in der ersten der beiden oben citirten Arbeiten vom Jahre 1878 beziehen, in der es p. 495 heisst: „Umgekehrt ist also auch die allmähliche Zerstreuung der Electricität geladener Körper hauptsächlich — wenn nicht lediglich — dem in derselben schwebenden Staube zuzuschreiben, etc.“ Hier, wo von dem grossen Einflusse des Staubes die Rede ist, wird also die Vermuthung ausgesprochen, dass der Verlust von Electricität möglicherweise lediglich dem Staube zuzuschreiben sei, dies keineswegs aber als eine sehr wahrscheinliche Folgerung hingestellt. In der neun Jahre später veröffentlichten Arbeit, worin von der Unmöglichkeit der statischen Electrification eines Gases gesprochen wird, komme ich auf diesen Gedanken überhaupt nicht wieder zurück, und Hr. Narr scheint durch eine auf p. 473 nebenbei gemachte Bemerkung zu der Annahme veranlasst zu sein, dass ich die electriche Leitung der Gase durch den in denselben schwebenden Staub erklären wolle. Wenn ich aber hier sage: „Zum Schlusse mögen die Resultate der vorliegenden Arbeit, welche manche Beobachtungen über das Verhalten der Electricität in Gasen und die electriche Leitung der letzteren verständlich machen, zusammengestellt werden, so soll „die electriche Leitung“ noch als abhängig gedacht werden von „über“,

und es wäre — abgesehen davon, dass ich bei anderem Sinne wahrscheinlich eine andere Reihenfolge gewählt hätte — der Deutlichkeit wegen besser gewesen, zu sagen: „...welche manche Beobachtungen über das Verhalten der Electricität in Gasen und über die electricische Leitung der letzteren verständlich machen.“ Der Gedanke an die Möglichkeit eines Missverständnisses hat mir jedoch fern gelegen, zumal ich ja — wie Hr. Narr selbst bemerkt — Thatsachen anführe, „die ein Verschwinden von Electricität in den umgebenden Gasraum unzweifelhaft machen, ohne dass man hierbei dem Staube, der in demselben schwebt, eine besondere Rolle zuweisen könnte.“

Ich bin im Gegentheile von einer Leitung oder Fortführung von Electricität durch Gase, auch wenn Staubtheilchen ausgeschlossen sind, überzeugt und stimme Hrn. Narr durchaus zu, wenn derselbe sagt, dass meine Versuche ihm die Frage nach der Leitung der Electricität durch Gase „vollständig offen zu lassen“ schienen, und dieses Problem „nicht mit einem Anlaufe zu lösen“ sei.

Berlin, im Februar 1888.

## XI. Ueber die Erregung des dynamoelectrischen Stromes; von F. Auerbach.

(Hierzu Taf. I Fig. 18.)

Die dynamoelectrische Maschine, welche eine der Grundlagen der heutigen Electrotechnik bildet, oder — um es gleich bestimmter zu bezeichnen — die von dieser Maschine gelieferten Ströme, welche dynamoelectrische Ströme genannt werden mögen, sind auch vom rein wissenschaftlichen Standpunkt von hohem Interesse. Von den Gründen, welche diese Behauptung rechtfertigen, genügt es hier, die beiden wesentlichsten anzuführen: einerseits ist die Art, wie diese Ströme zu Stande kommen, also ihre Erregung, eine ganz eigenartige, und andererseits bietet auch der stationäre Zustand, welcher sich schliesslich herstellt, besondere Merkmale und

charakteristische Beziehungen zu den für ihn bestimmenden Factoren dar. Auf den erstgenannten Punkt, also auf die Erregung des dynamoelectrischen Stromes, beziehen sich die nachfolgenden Versuche und Ergebnisse.

Der Definition des dynamoelectrischen Stromes schickt man zweckmässiger Weise diejenige des magnetelectrischen Stromes voraus. Letzterer ist bekanntlich ein Strom, welcher in einer geschlossenen, im magnetischen Felde rotirenden Drahtspule circulirt. Als ein dynamoelectrischer Strom soll nun ein magnetelectrischer Strom bezeichnet werden, welcher dadurch verstärkt worden ist, dass der Spulendraht, oder vielmehr eine ihm gegebene Fortsetzung, um die das Feld erzeugenden Magnete in geeigneter Richtung gewunden wurde, der Art, dass hier das Feld verstärkt wurde, infolge dessen der Spulenstrom u. s. w., eine Reihe von Wechselwirkungen, deren Gesammtheit „dynamoelectrischer Process“ heissen möge. Man könnte, und in sprachlicher Hinsicht vielleicht correcter, auch anders definiren, nämlich so, dass man als dynamoelectrischen Strom ausschliesslich die Verstärkung des magnetelectrischen bezeichnet, während nach obiger Definition der dynamoelectrische Strom den magnetelectrischen mit enthält. Letzteres hat indess den Vortheil, dass es den thatsächlichen Verhältnissen in einfacherer Weise entspricht, insofern nämlich ein dynamoelectrischer Strom ohne magnetelectrischen nicht erregt werden kann. In der Praxis wird freilich zwischen den magnetelectrischen und den dynamoelectrischen Maschinen der Gegensatz bestehen, dass erstere möglichst kräftige Stahlmagnete enthalten, letztere dagegen Eisenkörper von grosser Weichheit des Materials (um eine starke Magnetisirung durch den Strom zuzulassen) aber geringem ursprünglichen Magnetismus (weil dieser gegenüber dem dynamoelectrisch erzeugten schliesslich doch keine wesentliche Rolle spielt). Dieser Gegensatz ist aber nur ein quantitativer und ändert nichts an dem Umstande, dass der dynamoelectrische Process mit der Erregung eines magnetelectrischen Stromes beginnt.

Hiernach ist es klar, dass für die Erregung des dynamoelectrischen Stromes in erster Linie der ursprünglich vor-

handene sogenannte remanente Magnetismus der erzeugenden Maschine in Betracht kommt. Trotzdem liegt eine systematische Experimentaluntersuchung hierüber nicht vor, nur gelegentlich sind einige bezügliche Beobachtungen von Frölich, Stern u. a. angestellt worden. Zur Ausfüllung dieser Lücke dürften die vom Verf. theils schon vollendeten, theils noch beabsichtigten Beobachtungsreihen beitragen.

Schon die erste derselben, bei welcher Hr. stud. Köbner als zweiter Beobachter freundlichst mitwirkte, hat zu einem überraschenden Ergebnisse geführt. Die vielfach gehegte Anschauung nämlich, dass zur Einleitung des dynamoelectrischen Processes, also zur Erregung des dynamoelectrischen Stromes, das Vorhandensein eines noch so kleinen remanenten Magnetismus, und zwar bei jeder beliebigen Drehgeschwindigkeit der Maschine, genüge, hat sich (und zwar sowohl bei einer Ringmaschine von Gramme, als bei einer Trommelmaschine von Siemens und Halske) als irrig erwiesen; es ist hierzu vielmehr erforderlich, dass die Tourenzahl einen gewissen Werth übersteige, und dieser Werth hängt seinerseits (von Aenderungen des Widerstandes zunächst abgesehen) von der Grösse des remanenten Magnetismus ab. Es existirt also bei dynamoelectrischen Maschinen eine kritische Tourenzahl, und zwar für eine und dieselbe Maschine je nach der Grösse des remanenten Magnetismus eine andere. Lässt man die Maschine mit einer Tourenzahl, welche kleiner ist, als die, dem vorhandenen remanenten Magnetismus entsprechende kritische, laufen, so findet die Erregung eines dynamoelectrischen Stromes so gut wie gar nicht statt.

Der Gang der Beobachtungen ist im grossen und ganzen<sup>1)</sup> folgender. Zunächst wird die Maschine mittelst einer Batterie oder einer anderen Maschine mit dem gewünschten remanenten Magnetismus  $r$  versehen; alsdann wird die Maschine mit der Tourenzahl  $n$  in Gang gesetzt. Es tritt dann einer der beiden folgenden Fälle ein: die strommessende Tangentenbussole gibt im Beobachtungsfernrohr einen Scalenausschlag

1) Die Einzelheiten werden an anderer Stelle mitgetheilt werden.

von einigen Centimetern, was bei der Empfindlichkeit des Instrumentes bedeutet, dass der Strom sehr schwach ist, oder aber die Scala (von 1 m Länge) geht mit Vehemenz aus dem Gesichtsfelde, was auf einen mehr oder weniger, aber jedenfalls starken Strom schliessen lässt. Im ersten Falle ist zu schliessen, dass, wenn  $N$  die kritische Tourenzahl ist,  $n < N$  ist, im zweiten Falle, dass  $n > N$  ist. Im ersten Falle ist der dynamoelectrische Strom nicht erregt worden, der beobachtete Strom ist ein rein oder nahezu rein magnetelectrischer; im zweiten Falle ist der dynamoelectrische Strom zu Stande gekommen, und zwar in einer den magnetelectrischen weit übertreffenden Stärke.

Man wird sich die Frage vorlegen, wie es kommt, dass eine so merkwürdige und auffallende Erscheinung nicht längst beobachtet worden ist. Diese Frage ist nicht schwer zu beantworten. Um nämlich das Bild der Erscheinung in der oben geschilderten Schärfe und Deutlichkeit zu erhalten, muss man mit sehr kleinen remanenten Magnetismen arbeiten; hier stehen die beiden unterschiedenen Fälle einander am schroffsten gegenüber. Je grösser der remanente Magnetismus ist, desto weniger schroff wird der Uebergang. Er bleibt zwar für den, welcher schon mit kleinen Werthen von  $r$  beobachtet hat, immer noch deutlich genug, um den Grenzwert  $N$  festzustellen; einem unvorbereiteten Beobachter aber würde die Discontinuität vermuthlich entgehen. Beobachtungen bei sehr kleinem  $r$  sind aber, wie gesagt, in der That noch nicht systematisch angestellt worden. Es ist auch klar, weshalb die Erscheinung, je grösser  $r$  ist, desto mehr an Schärfe verlieren muss; einfach deshalb, weil der magnetelectrische Strom selbst um so stärker wird.

Es würde sehr zeitraubend sein, wollte man für jedes  $r$  das zugehörige  $N$  bestimmen; denn wenn sich z. B. das zuerst gewählte  $n$  als zu klein erwiesen hat, müsste man, ehe man es mit einem grösseren  $n$  versucht, erst das ursprüngliche, durch den ersten Versuch modificirte  $r$  wieder herstellen, und dies jedesmal wiederholen, bis  $N$  gefunden ist. Es möge bemerkt werden, dass dieses  $N$  sich alsdann durch eine sehr eigenthümliche Erscheinung zu erkennen gibt: der



Ausschlag ist anfangs klein, gerade als ob  $n$  noch zu klein wäre, aber nach einigen Secunden wächst er, und zwar immer schneller, bis schliesslich die Scala verschwindet. Aber, wie gesagt, es würde zu zeitraubend sein, lauter solche Beobachtungsreihen anzustellen. Es hat sich auch gezeigt, dass dies nicht nothwendig ist, dass man sich vielmehr nur eine grössere Anzahl, auf verschiedene  $r$  bezügliche obere und untere Grenzen für  $N$  zu verschaffen braucht, um die Curve für  $N$  selbst mit grosser Genauigkeit zwischen ihnen hindurch legen zu können. So sind die beiden Curven für die Gramme'sche und für die Siemens'sche Maschine entstanden; die erstere ist in der Fig. 13 dargestellt; die Grenzwerte, die beobachtet wurden, sind durch Pfeilspitzen angedeutet.

Wie man sieht, nimmt die kritische Tourenzahl mit wachsendem remanentem Magnetismus ab; es geschieht dies bei beiden Maschinen in ganz entsprechender Weise (die absoluten Verhältnisse sind natürlich nicht vergleichbar, da die Maschine  $S$  kleiner und anders geschaltet als  $G$  ist). Die Abnahme erfolgt im ersten Theile nach einem hyperbolischen Gesetz, im zweiten Theil dagegen geradlinig. In einem bestimmten Punkte trifft also die Curve die Abscissenaxe; bei grösseren remanenten Magnetismen ist demgemäss die kritische Tourenzahl gleich Null, d. h. der dynamoelectrische Strom wird unter allen Umständen erregt.

Durch Einschaltung von Widerständen in den Stromkreis wird der Charakter der Curve nicht geändert, nur rückt dieselbe höher hinauf.

Die hier behandelte Erscheinung liefert die experimentelle Bestätigung für ein Ergebniss der von Clausius aufgestellten Theorie der dynamoelectrischen Maschine.<sup>1)</sup> Diese Theorie führt nämlich zu einer Endgleichung von der Form:

$$E = if(i, n),$$

wo  $E$  die electromotorische Kraft,  $i$  die Stromstärke und  $f$  eine bestimmte Function von  $i$  und  $n$  ist. Ersetzt man nun  $E$  nach dem Ohm'schen Gesetze durch  $wi$ , wo  $w$  der Widerstand ist, so erhält man:

$$wi = if(i, n).$$

1) Clausius, Wied. Ann. 20. p. 353. 1883.



Diese Gleichung hat zwei Wurzeln, nämlich  $i = 0$  und  $i = q$  ( $n, w$ ), wo  $q$  eine von Clausius ausgerechnete Function von  $n$  und  $w$  ist. Für solche Werthe von  $n$  und  $w$ , welche brauchbare Werthe von  $q$  ergeben, wird man selbstverständlich die letztere Wurzel zu wählen haben; brauchbar sind aber offenbar nur reelle und positive Werthe; da nun  $q$  für Werthe von  $n$ , welche kleiner als ein gewisser sind, negativ wird, hat man für diese Fälle, d. h. für kleine Tourenzahlen, die Wurzel  $i = 0$  zu wählen. Das theoretische Ergebniss lautet also mit Clausius' eigenen Worten: „Für kleine Drehungsgeschwindigkeiten gibt die Maschine keinen (d. h. keinen dynamoelectrischen) Strom, sondern erst von einer gewissen Drehungsgeschwindigkeit an beginnt ihre Wirksamkeit.“ Die mitgetheilten Beobachtungen zeigen, dass dies thatsächlich der Fall ist.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass Clausius selbst das von ihm aus der Theorie abgeleitete Ergebniss auf den Fall anwendet, dass eine Dynamomaschine mit anfangs kleiner, aber rasch wachsender Tourenzahl in Gang gesetzt wird; es werden dann einige Touren stromlos gemacht werden, und diese Touren kann man die todtten Touren nennen.<sup>1)</sup> Ganz anderer Art ist die hier behandelte Erscheinung. Die Tourenzahl ist in jedem einzelnen Falle von vornherein constant; ist sie kleiner als die kritische, so bleibt der dynamoelectrische Strom fast gänzlich aus, die Maschine mag in Gang erhalten werden, solange sie wolle; die Stromlosigkeit ist also hier eine dauernde Erscheinung. Diese Erscheinung muss als die allgemeine und wahre Bestätigung des von Clausius gewonnenen theoretischen Resultates bezeichnet werden.

Am Schlusse seiner Abhandlung leitet Clausius für den von ihm herangezogenen Fall der todtten Touren eine

1) Die obige Erläuterung verdanke ich einer gütigen brieflichen Mittheilung von Hrn. Geheimrath Clausius; die betreffende Stelle in seiner Abhandlung kann deshalb zu Missverständnissen Anlass geben, weil auch bei einer gleich mit der definitiven Tourenzahl in Gang gesetzten Maschine die ersten Touren häufig todtte Touren genannt werden, weil sie, wenn auch nicht stromlos sind, so doch noch nicht den vollen Strom geben — eine Erscheinung, welche auf die Zeitdauer des dynamoelectrischen Processes zurückzuführen ist.

Beziehung ab, von der es nahe liegt, sie auch auf unseren Fall anzuwenden. Man müsste zu diesem Zwecke statt der in jener Gleichung vorkommenden Stromstärke  $i_1$ , welche dem remanenten Magnetismus  $r$  entspricht, diesen selbst einführen, und zwar nach der von Clausius benutzten Frölich'schen Formel  $r = Ai_1 / (1 + \alpha i_1)$ . Thut man dies, so findet man, dass der Coëfficient von  $r^2$  im Zähler fortfällt, die Gleichung also die Form annimmt:

$$N = \frac{ar + b}{er^2 + dr + e};$$

ferner muss für  $r = 0$   $N = \infty$  werden, woraus  $e = 0$  folgt; die Gleichung nimmt also die Form an:

$$N = \frac{1}{r} \cdot \frac{ar + b}{er + d},$$

in welcher sie zur Darstellung der beschriebenen Erscheinung in der That geeignet ist, wenigstens in qualitativer Hinsicht; zur quantitativen Vergleichung müsste man die Werthe der Coëfficienten  $abcd$  näher verfolgen.

Noch auf eine ganz andere Weise lässt sich ein, zunächst wenigstens qualitatives Verständniss der Erscheinung gewinnen, nämlich durch Betrachtung der einzelnen Phasen des dynamoelectrischen Processes. Die erste Phase desselben besteht darin, dass der remanente Magnetismus  $r$  einen Strom erzeugt, dessen Stärke man, da er mit  $r$  und der Tourenzahl  $n$  proportional ist, gleich  $prn$  setzen kann. Die zweite Phase besteht darin, dass dieser Strom neuen Magnetismus erzeugt, und zwar, wenn vorläufig auch hier Proportionalität angenommen wird, den Magnetismus  $prn \cdot q$ . Die dritte Phase ist wieder eine stromerzeugende, und der erzeugte Strom hat die Stärke  $prn \cdot q \cdot pn$ . So geht das fort, und der gesammte dynamoelectrische Strom lässt sich durch die unendliche Reihe:

$$i = prn(1 + pqn + (pqn)^2 + \dots)$$

darstellen. Diese Reihe ist convergent oder divergent, je nachdem  $n < 1/pq$  oder  $n > 1/pq$  ist, d. h. je nachdem  $n$  einen bestimmten, für eine und dieselbe Maschine constanten Werth nicht erreicht oder übersteigt. Eine dynamoelectrische Maschine, deren Eisenmassen unbegrenzt dem proportionalen

Magnetisirungsgesetze gehorchen, würde sich also höchst eigen-  
thümlich verhalten: für Tourenzahlen unterhalb einer gewissen  
Zahl (und zwar stets derselben, wie gross auch  $r$  sein möge)  
würde sie nur einen schwachen Strom von der Grössenordnung  
des magnetelectrischen Stromes liefern (z. B. für  $n = 1/2pq$   
einen doppelt so starken), für grössere  $n$  dagegen einen Strom,  
der gegenüber dem magnetelectrischen als unendlich stark zu  
bezeichnen wäre. Thatsächlich ist das Verhalten in zwei-  
facher Hinsicht ein anderes; eine kritische Tourenzahl existirt  
zwar wirklich, aber sie wird nicht durch eine Constante, son-  
dern durch eine Function des remanenten Magnetismus dar-  
gestellt; und zweitens ist oberhalb der kritischen Tourenzahl  
die Stromstärke zwar sehr gross, aber nicht unendlich. Beide  
können in einer Abweichung des Magnetisirungsgesetzes von  
der Proportionalität, welche oben vorläufig angenommen  
wurde, ihren Grund haben, und in der That ist bekanntlich  
diese Abweichung eine doppelte: für kleine, magnetisirende  
Kräfte ist die Magnetisirung stärker, für grosse schwächer,  
als sie bei Proportionalität sein müsste, und nur für mittlere  
Kräfte entspricht sie dieser letzteren. In der obigen Reihe  
ist demnach  $q$  keine Constante, sondern eine Grösse, welche  
 $r$  enthält und zunächst zunimmt, woraus zu folgern ist, dass  
 $N$  mit wachsendem  $r$  abnimmt — übereinstimmend mit der  
beobachteten Erscheinung. Andererseits geht  $q$  für starke  
Ströme in eine abnehmende Grösse über und bewirkt da-  
durch, dass die in diesem Falle sonst divergente Reihe sich  
in eine convergente, wenn auch von beträchtlichem Summen-  
werthe, verwandelt.

Eine weitere Untersuchung soll dem Einflusse des rema-  
nenten Magnetismus auf den definitiven Gleichgewichtszustand  
des dynamoelectrischen Stromes gewidmet sein.

Breslau, Januar 1888.

## XII. Ueber den Magnetismus organischer Verbindungen; von S. Henrichsen.

(Hierzu Taf. I Fig. 14–20.)

Aus dem ungeheuren Materiale von chemischen Verbindungen, die jetzt zur Verfügung stehen, habe ich für meine Untersuchungen organische Verbindungen aus der Reihe der Fettkörper gewählt. Diese Gruppe von Verbindungen scheint mir für physikalisch-chemische Untersuchungen besonders geeignet sowohl wegen der homologen Reihen und zahlreichen Isomeren, als auch weil eine bedeutende Anzahl dieser Verbindungen ohne allzu grosse Unkosten und allzu viele Arbeit rein dargestellt werden kann. Ich habe mich bisher ausschliesslich an Flüssigkeiten gehalten, da diese viel leichter als feste Körper oder Gase zu behandeln sind. Meine ersten Präparate, ungefähr  $\frac{1}{4}$  der ganzen Sammlung, sind mit grosser Sorgfalt von Hrn. Dr. Wieting, Amandus am chemischen Laboratorium hier, dargestellt und gereinigt. Das übrige habe ich grösstentheils aus der Fabrik des Hrn. Kahlbaum in Berlin bezogen und selbst nach den gewöhnlichen Methoden gereinigt. Einige Präparate gehören Hrn. Prof. Brühl in Freiburg, der sie mit liebenswürdiger Zuverlässigkeit zu meiner Verfügung stellte, und dem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche. Ich habe die fertigen Präparate keiner chemischen Untersuchung unterworfen. Sie wurden als hinlänglich rein angesehen, wenn sie nach sorgfältiger Fractionirung einen mehr oder weniger constanten Siedepunkt zeigten, der mit dem von anderen Forschern in der letzteren Zeit gefundenen übereinstimmt. Bei der Berechnung der Resultate ist die Kenntniss der specifischen Gewichte nothwendig. Für die meisten Substanzen liegen schon hinlänglich genaue Bestimmungen in der chemischen Literatur vor; diese habe ich benutzt. Nur für einige wenige war die Abweichung zwischen den verschiedenen Angaben so gross, dass ich eigene Bestimmungen unternehmen musste. Dies gilt namentlich von den Amylver-

bindungen. Die Präparate von Hrn. Brühl und Wleügel sind von den Herren selbst bestimmt.

Bei den magnetischen Messungen benutzte ich eine Torsionsmethode, die im wesentlichen mit derjenigen des Hrn. G. Wiedemann übereinstimmt. Die betreffenden Flüssigkeiten wurden in ein kleines Glasgefäss gefüllt, das zwischen den zugespitzten Halbankern eines grossen Electromagnets an zwei Coconfäden bifilar aufgehängt war. Das Gefäss war mit einem kleinen Spiegel versehen, und dessen Stellung wurde mit Fernrohr und Scala abgelesen. Wenn eine Messung vorgenommen werden sollte, wurde der Electromagnet erregt; das Gefäss weicht dabei in der einen oder anderen Richtung aus. Der Torsionsapparat wird gedreht, bis das Gefäss eine bestimmte Stellung — den Nullpunkt der Scala spiegelnd — einnimmt; dann wird der Strom geöffnet und die Einstellung der Spiegel wieder abgelesen. Der Winkel, um den sich das Gefäss gedreht hat, misst die Torsion und damit auch die magnetische Anziehung oder Abstossung.

Die Messungen zerfallen in zwei getrennte Reihen mit verschiedenen Instrumenten und verschiedener Anordnung der Beobachtungen. Bei den älteren Messungen, die mit den Präparaten des Hrn. Wleügel angestellt sind, hatte ich mein Augenmerk ausschliesslich darauf gerichtet, den Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften der Körper und der chemischen Constitution zu erforschen. Später wurde die Abhängigkeit von der Temperatur und der magnetischen Kraft untersucht, wozu neue Instrumente und eine neue Anordnung der Beobachtungen erforderlich war.

#### Aeltere Messungen.

Bei diesen Messungen, von denen ich schon früher in den Annalen<sup>1)</sup> ein vorläufiges Referat gegeben habe, benutzte ich einen grossen hufeisenförmigen Electromagnet, A Fig. 14, dessen Polflächen einen Durchmesser von 10 cm hatten. Auf die Polenden wurden zwei Halbanker in solcher Stellung angebracht, dass ihre Spitzen sich in einem gegenseitigen

1) S. Wleügel u. S. Henrichsen, Wied. Ann. 22. p. 121. 1884.

Abstände von 3 cm befanden, und dazwischen wurde das Glasgefäss *E* in der in Fig. 15 angedeuteten Stellung eingehängt. Auf dem Tische des Electromagnets war ein Glaskasten *B*, der wieder den Torsionsapparat *C* trug, luftdicht befestigt. Letzterer war mit zwei horizontalen Stäbchen *D*, Fig. 16, versehen; von diesem wurden zwei Fäden zum Platze des Beobachters geführt und dort mehrmals um die Axe eines kleinen Rades gewunden. In dieser Weise konnte der Torsionsapparat mit grosser Leichtigkeit und Genauigkeit eingestellt werden. Der magnetisirende Strom wurde von 16 bis 18 Bunsen'schen Elementen geliefert und das Moment des Electromagnets mittelst eines in der Nähe aufgestellten Magnetometers mit Spiegelablesung gemessen. Das Glasgefäss hatte die in Fig. 17 in halber Grösse dargestellte Form. Ein Glasrohr *G* von 4 cm Länge und 0,7 cm Durchmesser ist das eigentliche Gefäss; dies ist mit zwei Capillarröhrchen *H* versehen, die zum Einfüllen und Ausleeren der Flüssigkeiten dienten. Bei *J* ist an den Röhren ein kleiner Spiegel befestigt und bei *K* ein Bügel aus Messingdraht, der genau in den Aufhängehaken *L* passt. An der unteren Seite des Gefässes ist ein kleiner Glasstab befestigt, der eine mit Quecksilber gefüllte Kugel trägt. Die Kugel schwebte in einer Mischung von Wasser und Glycerin und diente dazu, die Schwingungen zu dämpfen.

Wie schon früher erwähnt, wurde das Gefäss an zwei Coconfäden aufgehängt. Diese sind aber ziemlich dehnbar, und da das Gefäss bald leer, bald mit Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte gefüllt benutzt wurde, war vorauszusehen, dass es nicht immer in derselben Höhe hängen blieb, was möglicher Weise einen Einfluss auf die Grösse der Anziehung oder Abstossung haben konnte. Die Drehwage war indess nicht so eingerichtet, dass die Fäden gehoben oder gesenkt werden konnten. Es wurde deshalb nothwendig, voraus zu prüfen, ob eine kleine Verschiebung in verticaler Richtung einen merkbaren Einfluss auf die Resultate haben könnte. Das Gefäss wurde zu dem Zwecke mit einem Gewicht belastet, dass ungefähr so gross wie das

Gewicht der schwersten Flüssigkeit war. Hierbei trat keine merkbare Veränderung ein; dasselbe Resultat zeigte sich, wenn die Belastung verdoppelt wurde.

Nach diesen Voruntersuchungen wurden die eigentlichen Messungen begonnen und nach dem untenstehenden Schema durchgeführt. Die Flüssigkeiten wurden alle mit Wasser verglichen; zuerst wurde eine Messung mit leerem Gefäss gemacht, dann wurde Wasser eingefüllt und eine neue Messung gemacht. In derselben Weise wurde mit der Flüssigkeit, dann wieder mit Wasser, wieder mit Flüssigkeit, nochmals mit Wasser und endlich mit dem leeren Gefäss beobachtet. Jede Messung wurde dreimal wiederholt, und zwischen jeder Ablesung wurde der Strom geöffnet und wieder geschlossen. Die Zahlen sind die in den Spiegeln abgelesenen Scalentheile; *T* bedeutet den Torsionsapparat, *M* das Magnetometer. Die Zeichen + und - deuten beziehungsweise Anziehung und Abstossung an.

Gefäss leer.				Wasser.			
<i>M</i> 126,0	126,7	128,0	<i>M</i> 126,9	<i>M</i> 131,3	130,4	129,7	<i>M</i> 130,5
<i>T</i> +84,6	+85,3	+87,3	+85,5	<i>T</i> -216,0	-210,8	-207,0	-211,3
Wasser.				Aethylalkohol.			
<i>M</i> 131,5	129,8	130,0	<i>M</i> 130,4	<i>M</i> 120,5	129,7	128,4	<i>M</i> 129,5
<i>T</i> -214,5	-209,1	-208,8	-210,8	<i>T</i> -158,6	-155,2	-150,0	-154,9
Aethylalkohol.				Wasser.			
<i>M</i> 131,5	130,6	130,0	<i>M</i> 130,7	<i>M</i> 129,5	128,3	128,0	<i>M</i> 128,6
<i>T</i> -161,8	-157,7	-154,8	-158,1	<i>T</i> -208,4	-202,6	-202,4	-204,5
Gefäss leer.							
<i>M</i> 127,2	125,2	125,9	<i>M</i> 126,1				
<i>T</i> +86,0	+83,6	+85,2	+85,0				

Die Stromstärke ist während der Messungen allmählich gesunken; der Unterschied zwischen dem grössten und kleinsten Werthe ist aber so klein, dass ich innerhalb dieser Grenzen ohne Bedenken den in dem Gefäss und den Flüssigkeiten hervorgebrachten Magnetismus den Ablenkungen des Magnetometers proportional und folglich die Anziehung, resp. Abstossung dem Quadrate desselben proportional gesetzt habe. Untersuchungen über die Abhängigkeit des Magnetismus von der magnetisirenden Kraft, die ich später angestellt habe, zeigen, dass dieser Annahme der Wirklichkeit wenigstens sehr nahe liegt. Werden in dieser



Weise die oben gefundenen Zahlen für dieselbe magnetisirende Kraft (130,5) umgerechnet, so erhält man die in Columnne *a* der folgenden Tabelle angeführten Werthe.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Gefäß leer . . .	+ 90,4	+ 90,3	+ 91,0	+ 90,9		
„ + Wasser .	-211,1	-217,5	-211,3	-217,7	-210,6	-217,0
„ + Alkohol .	-157,6	-161,6	-157,3	-161,4		

An diesen Zahlen sind noch einige Correctionen anzubringen. Wegen der bifilaren Aufhängung ist die Torsionskraft dem Gewichte des Gefäßes und dem Sinus des Torsionswinkels *a* proportional. Die Gewichte sind auf dasjenige des leeren Gefäßes reducirt; die kleine Correction bei Umrechnung von  $\operatorname{tg} 2a$  zu  $2 \sin a$  ist mittelst einer Correctionscurve graphisch bestimmt. Die so corrigirten Werthe sind in der Columnne *b* verzeichnet. Endlich ist dem Magnetismus der verdrängten Luft Rechnung zu tragen.

Ist der Magnetismus des Wassers gleich  $-100$ , so ist der der Luft nach E. Becquerel bez.  $+3,77$  und  $3,3$ , nach Faraday  $3,83$  und  $3,54$ , nach meinen Versuchen  $3,9$  und  $4,0$ . Bei den Berechnungen habe ich ihn zu  $3,8$  angenommen. Ist also der Magnetismus der Flüssigkeit und des Glases in der Luft und der der verdrängten Luft gleich *f*, *G* und *l*, der beobachtete Magnetismus *a*, so ist der der Flüssigkeit im Vacuum  $f = a - G + l$ .

Alles, was die Darstellung und Reinigung der Präparate, sowie die Bestimmung der Siedepunkte und der specifischen Gewichte betrifft, ist nach den Angaben des Hrn. Wleügel notirt. Die specifischen Gewichte gelten für  $20^\circ$  gegen Wasser von  $4^\circ$ . Die in Klammern stehenden Zahlen geben die Reduction auf den luftleeren Raum an, die darin zuerst erwähnte Zahl ist der Magnetismus der Luft.

#### Methylalkohol.

Eine Portion von Kahlbaum wurde über frisch gebrannten Kalk zum Trocknen während beinahe zweier Monate gestellt und dann in einem Linnemann'schen Deflegmator rectificirt. Das Präparat siedete zwischen  $65,1$ — $65,3^\circ$  unter  $761,6$  mm Druck. Specifisches Gewicht  $d_{20/4} = 0,795$ .



Wasser	-239,1	241,2	242,4	M. -240,9	(+9,2 = -231,7),
Methylalkohol	-182,7	183,1		-182,9	(+9,2 = -173,7).

## Normaler Propylalkohol.

Normaler Propylalkohol von Kahlbaum wurde längere Zeit über frisch gebranntem Kalk getrocknet und wiederholt rectificirt. Siedepunkt 97,5—97,7° bei 751,5 mm;  $d_{20}^4 = 0,804$ .

Propylalkohol	-351,7	361,4	365,3	M. -415,7	(+15,8 = -399,9),
Wasser	-412,5	418,9		-359,5	(+15,8 = -343,7).

## Isobutylalkohol.

Isobutylalkohol von Kahlbaum wurde wie die vorhergehenden destillirt, getrocknet und rectificirt. Siedepunkt 107,3—107,5 bei 757,2 mm;  $d_{20}^4 = 0,802$ .

Wasser	-416,6	418,3	419,1	M. -417,0	(+15,8 = -401,0),
Isobutylalkohol	-366,1	366,7		-356,4	(+15,8 = -350,6).

## Aethylsulfid.

Das Sulfid wurde durch Einwirkung von Kaliumäthylsulfat auf Kaliumsulfid dargestellt; es wurde durch Behandlung mit einer alkalischen Lösung von Kaliumäthylsulfat von Mercaptan befreit. Nach Waschen, Trocknen und sorgfältiger Rectification wurde der zwischen 91,7—92,0° bei 756,2 mm siedende Theil aufgesammelt;  $d_{20}^4 = 0,836$ .

Wasser	-358,0	357,5	356,8	M. -357,4	(+13,6 = -343,8),
Aethylsulfid	-318,8	316,7		-317,7	(+13,6 = -304,1).

## Propylsulfid.

Normales Propylbromid wurde mit in Alkohol gelöstem Kaliumsulfid behandelt. Das Destillat wurde mit Wasser gefällt, mit alkalischer Kaliumpropylsulfatlösung digerirt, gewaschen, getrocknet und rectificirt. Die zwischen 143,1 bis 143,5° bei 753,5 mm siedende Portion wurde benutzt.  $d_{20}^4 = 0,838$ .

Wasser	-387,4	391,4	387,4	M. -388,8	(+14,7 = -374,1),
Propylsulfid	-355,0	353,8		-354,4	(+14,7 = -339,7).

## Propylchlorid.

Salzsäuregas wurde in eine Lösung von Zinkchlorid in normalem Propylalkohol von Kahlbaum geleitet. Nach Waschen, Trocknen und Rectification wurde ein bei 46,35 bis 46,6° unter 758,5 mm siedendes Product erhalten;  $d_{20}^4 = 0,890$ .

Wasser	-399,8	396,2	397,6	M. -397,8	(+15,1 = -382,7)
Propylchlorid	-356,2	357,2		-356,8	(+15,1 = -341,7)

## Aethylbromid.

Wurde aus absolutem Alkohol von Kahlbaum, amorphem Phosphor und Brom dargestellt. Nach Waschen, Trocknen über Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid wurde das Präparat wieder destillirt. Der grösste Theil ging bei 38,26—38,36° unter 752,8 mm über;  $d_{20}^4 = 1,464$ .

Wasser	-370,4	370,0	368,4	M. -369,6	(+14,0 = -355,6)
Aethylbromid	-370,6	371,0		-370,8	(+14,0 = -356,8)

## Propylbromid.

Wurde aus normalem Propylalkohol von Kahlbaum, Phosphor und Brom dargestellt. Das Destillat wurde gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, rectificirt, mit Silber geschüttelt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und auf neue rectificirt. Siedepunkt 71,3—71,9° bei 757,3 mm;  $d_{20}^4 = 1,361$ .

Wasser	-288,2	290,0	294,2	M. -290,8	(+11,0 = -279,8)
Propylbromid	-291,0	292,6		-291,8	(+11,0 = -280,8)

## Isobutylacetat.

Isobutylalkohol von Kahlbaum wurde getrocknet und rectificirt und mit Natriumacetat und Schwefelsäure in Acetat übergeführt. Nach Waschen, Trocknen und sorgfältiger Rectification wurde ein Theil zwischen 114,0—115° bei 729,6 mm gesammelt;  $d_{20}^4 = 0,870$ .

Wasser	-294,0	295,2	293,6	M. -294,2	(+11,2 = -283,0)
Isobutylacetat	-246,8	248,0		-247,4	(+11,2 = -236,2)

## Methylacetat.

Aus Methylalkohol von Kahlbaum in derselben Weise wie Isobutylacetat dargestellt. Der angewandte Theil siedet bei 56,1—56,4° unter 750,8 mm;  $d_{20}^4 = 0,934$ .

Wasser	-298,2	297,0	298,1	M. -297,7	(+11,3 = -286,4)
Methylacetat	-227,9	228,3		-228,1	(+11,3 = -216,8)

## Propyljodid.

Aus normalem Propylalkohol, Jod und Phosphor dargestellt. Das gereinigte Product wurde mit Silberfolie geschüttelt, getrocknet und fractionirt. Siedepunkt 101,6—101,8° bei 745,8 mm;  $d_{20}^4 = 1,743$ .

Wasser	-292,4	291,0	289,5	M. -291,0	(+11,0 = -280,0),
Propyljodid	-337,6	336,9		-337,3	(+11,0 = -326,3).

## Isopropylalkohol.

Isopropylalkohol von Kahlbaum wurde über frisch gebranntem Kalk getrocknet und wiederholt rectificirt. Der grösste Theil ging bei 82,5—83,5° und 768,7 mm über;  $d_{20}^4 = 0,787$ .

Wasser	-332,3	333,4	333,0	M. -332,9	(+12,7 = -320,2),
Isopropylalkoh.	-281,7	281,1		-281,4	(+12,7 = -268,7).

## Aethyljodid.

Aus Alkohol, Jod und Phosphor in derselben Weise wie Propyljodid dargestellt. Nach gehörigem Trocknen und Fractioniren wurde ein Theil bei 72,2—72,3° unter 757,1 mm gesammelt;  $d_{20}^4 = 1,932$ .

Wasser	-340,0	342,0	341,4	M. -341,1	(+13,0 = -328,1),
Aethyljodid	-407,3	407,7		-407,5	(+13,0 = -394,5).

## Aethylalkohol.

Absoluter Alkohol von Kahlbaum wurde mehrere Monate über Kalk hingestellt und dann fractionirt. Der grösste Theil destillirte bei 78,57—78,60° unter 760,3 mm;  $d_{20}^4 = 0,789$ .

Wasser	-308,5	308,3	307,6	M. -308,0	(+11,7 = -296,3),
Aethylalkohol	-252,3	252,0		-252,2	(+11,7 = -240,5).

## Methyljodid.

Eine Portion Jodid wurde mit Silberfolie geschüttelt, getrocknet und rectificirt. Siedepunkt 42,8—43,0° bei 757,7 mm;  $d_{20}^4 = 2,282$ .

Wasser	-244,5	246,5	244,6	M. -245,2	(+9,3 = -235,9),
Methyljodid	-320,1	323,1		-321,6	(+9,3 = -312,3).

## Methylsulfid.

Das Sulfid wurde aus Kaliummethylsulfat und Kaliumsulfid dargestellt. Das Destillat wurde mehrere Stunden mit einer alkalischen Lösung von Kaliummethylsulfat digerirt, gewaschen, getrocknet und rectificirt. Der grösste Theil ging bei 37,0—37,2° unter 743,9 mm über;  $d_{20}^4 = 0,848$ .

Wasser	-325,4	322,8	324,0	M. -324,0	(+12,3 = -311,7),
Methylsulfid	-281,6	282,4		-282,0	(+12,3 = -269,7).

Die Temperatur schwankte während der ganzen Untersuchung nur zwischen 17 und 20°. Nach vorläufigen Ver-

suchen ändert sich indess der Magnetismus nur sehr wenig mit der Temperatur, sodass eine Correction deshalb überflüssig ist.

#### Neuere Messungen.

Diese Messungen wurden mit Instrumenten angestellt, die auch für Beobachtungen bei höherer Temperatur anwendbar sein sollten. Der neue Apparat ist in Fig. 18 und 19 dargestellt. Der untere Theil besteht aus einem cylindrischen doppelwandigen Gefäss aus Messing, *A*. Der Zwischenraum zwischen den beiden Wänden bildet einen luftdichten Behälter, der bei den Versuchen bei höherer Temperatur als Thermostat dienen sollte. Ungefähr in der halben Höhe des Gefässes sind zwei horizontale Röhrchen eingelöthet; in diesen sind cylindrische Eisenstücke *B* angebracht, die mit ihren abgerundeten Enden ungefähr 2 cm in den inneren Raum des Gefässes hineinragen. Wie aus Fig. 19 ersichtlich, sind die Eisenstücke etwas seitwärts gerichtet, sodass das Glasgefäss zwischen ihnen in einer mit ihnen parallelen Richtung hängen kann. Oben hat das Gefäss eine viereckige Oeffnung zum Hineinlassen des Glasgefässes und unten eine runde Oeffnung, in welche ein kleiner, mit Oel gefüllter Hohlcylinder eingepasst ist. Die Drehwage hat ungefähr dieselbe Construction wie früher. Die Aufhängefäden sind oben an einem kleinen Rädchen befestigt und können mittelst der Schraube *E* beliebig gehoben oder gesenkt werden. Zwei kleine Schieber, die auf der Zeichnung weggelassen sind, dienen dazu, den Abstand der Fäden zu variiren. Der ganze Apparat ist auf den Halbankern *D* des früher erwähnten Electromagnets festgeschraubt.

Das Glasgefäss musste ein wenig geändert werden, um in den neuen Apparat zu passen. Der Aufhängehaken *F* Fig. 20 ist aus Glas und unten mit zwei kleinen Platinösen versehen, in welche der horizontale Querarm *G* des Glasgefässes hineingehängt wird. Eine kleine Vertiefung in dem Querarm gestattete, das Gefäss immer genau in dieselbe Stellung zu bringen. Der Quecksilberbehälter unten am Gefäss taucht in den früher erwähnten Oelbehälter ein und

ist, um die Dämpfung zu erhöhen, mit einer kleinen verticalen Glasplatte versehen.

Als Stromquelle wurde eine kleine Gramme'sche Maschine, die von einem sehr regelmässig arbeitenden kleinen Dampfmotor von ungefähr  $\frac{1}{8}$  Pferdekraft getrieben wurde, benutzt, und welche einen Strom lieferte, der ungefähr 3 Bunsen'schen Elementen entsprach. Um die Stromstärke reguliren zu können, wurde von der Hauptleitung eine Seitenleitung mit einem Rheostat abgezweigt.

Die Flüssigkeiten wurden auch jetzt mit Wasser, aber in einer anderen Weise verglichen. Statt dasselbe Glasgefäss abwechselnd mit Wasser und der Flüssigkeit zu füllen, benutzte ich jetzt zwei Gefässe von der in Fig. 20 dargestellten Form; eins war für die Flüssigkeiten bestimmt, das andere wurde ein für allemal mit Alkohol gefüllt, zugeschmolzen und als Vergleichskörper benutzt. Der Magnetismus des Wassers wurde dann in gleicher Weise wie der der übrigen Flüssigkeiten bestimmt. Um auch von dem Magnetismus der verdrängten Luft unabhängig zu sein, pumpte ich das Glasgefäss luftleer und bestimmte seinen Magnetismus in diesem Zustande.

In der ersten Zeit mussten die Glasgefässe öfter erneuert werden. Auch war der Abstand der Aufhängefäden nicht immer derselbe. Um die beobachteten Zahlen hierbei miteinander vergleichbar zu machen, musste jedesmal eine besondere Messung mit Wasser angestellt werden. Hiernach sind die im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen umgerechnet worden.

Die Beobachtungen wurden nach folgendem Schema ausgeführt. Zuerst wurden 6 (5) Ablesungen mit der betreffenden Flüssigkeit gemacht, zwischen jeder Ablesung wurde das Gefäss aus dem Haken herausgehoben und wieder hineingehängt. Dann wurden in derselben Weise 6 (5) Ablesungen mit dem Vergleichskörper gemacht und zuletzt wieder 6 (5) mit der Flüssigkeit. Die Temperatur wurde möglichst nahe auf 20° gehalten.

Im Folgenden sind die Beobachtungen mit dem Vergleichskörper weggelassen, und von den 12 (10) Beobachtungen mit den betreffenden Flüssigkeiten führe ich nur die 6 (5) an,

die als Mittel der Ablesungen vor und nach dem Vergleichskörper sich ergeben. Die folgenden Zahlen sind alle auf denselben Ausschlag des Vergleichskörpers reducirt; ebenso sind die Correctionen für den Magnetismus des Glasgefässes und für die Bifilaraufhängung zugefügt. Mit Hülfe des Rheostaten ist das magnetische Moment des Electromagnets immer so nahe wie möglich auf denselben Werth, 250 Scaletheile an der Magnetometerscala, gehalten. Der Mittelwerth aller Ablesungen entfernt sich für jedes Präparat nur sehr wenig von dieser Zahl.

## Wasser.

<i>M</i>	254	249	251	248,5	252	251	Mittel	250,9	für 250,0
<i>T</i>	180,3	179,0	180,5	177,2	178,9	178,7		179,1	177,3

## Allylacetat.

Von diesem Präparate hatte ich eine Portion von Hrn. Brühl bekommen. Als Siedepunkt war 103—104° bei 733,9 mm angegeben. Bei Destillation wurde 103,3—104,5° bei 749 mm gefunden;  $d_{20}^{20} = 0,928$ .

<i>M</i>	248,5	251,5	249	250,5	250	249,5	Mittel	249,8	für 250
<i>T</i>	131,4	133,8	132,6	131,8	130,5	132,5		132,1	132,3

## Methylhexylketon.

Von Hrn. Brühl erhalten. Der grösste Theil destillirte zwischen 172,0—172,5° bei 755,2 mm;  $d_{20}^{20} = 0,819$ .

<i>M</i>	251,5	251,5	250	250,5	248	249	Mittel	250,1	für 250
<i>T</i>	144,8	146,2	143,9	144,9	143,3	145,2		144,7	144,6

## Mesityloxyd.

Von Hrn. Brühl. Ungefähr die Hälfte siedete bei 131,0 bis 133,0° unter 758,4 mm. Specifisches Gewicht nicht angegeben; ich fand  $d_{20}^{20} = 0,857$ .

<i>M</i>	250	249	249	249	251	249	Mittel	249,5	für 250
<i>T</i>	131,5	131,6	130,9	131,8	132,2	130,4		131,4	131,9

## Capronsäure.

Von Hrn. Brühl. Als Siedepunkt war 199° angegeben. Der grösste Theil destillirte zwischen 196 und 206° bei 761,3 mm. Nach Zander ist  $d_0 = 0,9445$  und  $V_1 = V_0(1 + 0,0,944t + 0,0,68t^2 + 0,0,27t^3)$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,9276$ . Nach Brazier und Gossleth  $d_{20}^{20} = 0,925$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,923$ ; benutzt 0,925.

M	249	252	250,5	251	249,5	250	Mittel	250,3	für	250
T	152,6	154,9	154,3	154,0	153,5	152,9		153,7		153,3.

## Propionaldehyd.

Von Hrn. Brühl. Bei der Destillation wurde der Siedepunkt bei 49,0—49,9° unter 752 mm gefunden;  $d_{20}^{20} = 0,8066$ .

M	251	251	250,5	248,5	248	249	Mittel	249,7	für	250
T	121,9	121,2	121,3	119,7	120,6	120,3		120,8		121,1.

## Diallyl.

Von Hrn. Brühl. Siedepunkt bei der Destillation 56 bis 66°. Das Präparat wurde über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und nachher fractionirt. Ungefähr die Hälfte wurde bei 57—60° unter 748 mm gesammelt;  $d_{20}^{20} = 0,688$ .

M	250	250	250	251	248	248,5	Mittel	249,6	für	250
T	118,8	118,0	117,4	118,5	117,1	117,6		117,9		118,3.

## Caprylen.

Von Hrn. Brühl. Bei der Destillation stieg der Siedepunkt rasch von 90 auf 117° und dann langsam bis 121°. Nach wiederholten Fractionirungen wurde ungefähr  $\frac{1}{3}$  zwischen 119—121° gesammelt. Specifisches Gewicht nicht angegeben; ich fand  $d_{20}^{20} = 0,721$ .

M	252	250,5	251	248	249	250,5	Mittel	250,2	für	250
T	142,0	141,9	140,3	138,0	138,8	139,8		140,1		139,9.

## Essigsäureanhydrid.

Von Hrn. Brühl. Der Siedepunkt war zu 139—141° angegeben. Ungefähr  $\frac{3}{4}$  destillirte bei 139,3—141,2° unter 771 mm. Specifisches Gewicht nicht angegeben. Nach Gerhardt ist  $d_{20,5}^{20,5} = 1,073$ . Hieraus  $d_{20,5}^{20,5} = 1,070$ ; nach Kopp ist  $d_{20}^{20} = 1,097$  und  $d_{15,2}^{15,2} = 1,080$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 1,073$ ; benutzt 1,072.

M	251	251,5	251	250,5	251,5	Mittel	251,1	für	250
T	137,8	139,6	137,4	137,2	138,2		138,0		136,8.

## Methylalkohol.

Der früher benutzte Alkohol zeigte sich bei näherer Untersuchung acetonhaltig; es wurde deshalb eine neue Portion aus umkrystallisirtem, reinen Oxalat und Ammoniak dargestellt. Das alkalisch reagirende Destillat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, aufs neue destillirt, über Kalk getrocknet und abwechselnd der Destillation und Behandlung



mit metallischem Natrium unterworfen. Das schliesslich erhaltene Product siedete bei  $65,5 - 65,6^\circ$  unter 765,5 mm;  $d^{20}_4 = 0,795$ .

<i>M</i>	248,5	250,5	252	249	249,5	Mittel	249,8 für 250
<i>T</i>	134,1	135,7	137,4	134,6	135,6		135,5 135,7.

#### Propylacetat.

100 g Acetat von Kahlbaum zeigten sich stark sauer; es wurde mit Pottasche neutralisirt und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation schwankte der Siedepunkt zwischen  $80 - 106^\circ$ . Trotz vieler und sorgfältiger Fractionirungen konnte ich keinen constanten Siedepunkt erreichen. Ein Theil, der bei  $101,4 - 102,0^\circ$  unter 762 mm siedete, wurde angewendet. — Nach Brühl ist  $d^{20}_4 = 0,887$ ; nach Perkin  $d^{15}_{15} = 0,8933$ , und  $d^{25}_{25} = 0,8840$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 0,8872$ ; nach Elsässer  $d_0 = 0,9091$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0_{25} 119 t + 0,0_{42} t^2 + 0,0_7 70 t^3)$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 0,8873$ . Benutzt 0,887.

<i>M</i>	250	251	250,5	249,5	252,5	Mittel	250,7 für 250
<i>T</i>	145,5	145,4	145,8	144,2	146,5		145,5 144,7.

#### Essigsäure.

1 kg Essigsäure von Kahlbaum wurde über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Nach wiederholtem Fractioniren wurde der bei  $117 - 119^\circ$  siedende Theil gesammelt und oft wiederholt zum Gefrieren gebracht, wobei ein kleiner Theil mit dem Schmelzpunkt  $16,6 - 16,7^\circ$  gewonnen wurde. Nach Pettersson ist  $d^{12}_{14} = 1,0576$ ,  $d^{10}_{14} = 1,0543$ ,  $d^{10}_{14} = 1,0503$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 1,049$ ; nach Landolt  $d^{20}_{20} = 1,051 - 1,052$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 1,050$  nach Perkin  $d^{15}_{15} = 1,057$  und  $d^{25}_{25} = 1,048$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 1,051$ ; nach Zander  $d_0 = 1,0712$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0_{25} 106 t - 0,0_{46} 126 t^2 + 0,0_7 11 t^3)$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 1,049$ . Benutzt 1,050.

<i>M</i>	252,5	250,5	250,5	251	250,5	Mittel	251,0 für 250
<i>T</i>	137,8	137,2	136,3	136,9	136,7		137,0 136,0.

#### Paraldehyd.

200 g Paraldehyd von Kahlbaum wurden oft wiederholt zum Gefrieren gebracht, wonach der Rest den Schmelzpunkt  $12,0^\circ$  besass. Nach Brühl ist  $d^{20}_4 = 0,9943$ ; nach Perkin  $d^{15}_{15} = 0,9993$  und  $d^{25}_{25} = 0,990$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 0,9930$ . Benutzt 0,993.



M	250	250	252,5	252	250,5	Mittel	251,0 für 250
T	161,2	160,7	162,5	161,3	161,1		161,4 160,2.

## Propylformiat.

100 g Formiat von Kahlbaum wurden mit Pottasche neutralisirt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Ungefähr  $\frac{1}{3}$  siedete constant bei  $80,5^{\circ}$  unter 757 mm. Nach Perkin ist  $d_{15/15}^{15} = 0,9099$ ,  $d_{25/25}^{25} = 0,9002$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 0,9036$ ; nach Elsässer  $d_0 = 0,9184$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0_2 119t + 0,0_8 20t^2)$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 0,896$ . Wegen der schlechten Uebereinstimmung machte ich selbst einen Versuch und fand  $d_{20/4}^{20} = 0,893$ .

M	250	249	249,5	248,5	251,5	251,5	Mittel	250
T	139,0	139,7	139,0	138,7	139,3	140,1		139,3.

## Amylchlorid.

200 g von Kahlbaum wurden mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen und nachher getrocknet. Ungefähr  $\frac{3}{4}$  siedete constant bei  $99,2^{\circ}$  unter 762 mm. Nach Perkin ist  $d_{15/15}^{15} = 0,8801$ ,  $d_{25/25}^{25} = 0,8716$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 0,8743$ . Nach Albiano ist  $d_0 = 0,8928$ ; hieraus mit Perkin's Ausdehnungscoefficient  $d_{20/4}^{20} = 0,8750$ . Benutzt 0,875.

M	251,5	249,5	250	251	251	250,5	Mittel	250,7 für 250
T	163,3	161,0	163,1	162,9	162,9	163,0		162,7 161,7.

## Allylchlorid.

200 g von Kahlbaum wurden mit Kalilauge und Wasser gewaschen und nachher getrocknet. Die ganze Portion destillirte zwischen  $45,3$ — $46^{\circ}$ . Nach einigen Fractionirungen wurden ungefähr  $\frac{1}{4}$  bei  $45,8$ — $45,9^{\circ}$  und  $\frac{1}{3}$  bei  $45,9$ — $46,0^{\circ}$  unter 751 mm gesammelt. Nach Brühl ist  $d_{20/4}^{20} = 0,938$ ; nach Zander  $d_{19,3/19,3}^{19,3} = 0,9371$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0_2 132t + 0,0_5 508t^2 - 0,0_7 42t^3)$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 0,9350$ ; nach Perkin  $d_{15/15}^{15} = 0,9437$ ,  $d_{25/25}^{25} = 0,9323$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 0,9365$ . Benutzt 0,936.

M	248,5	251,5	250,5	249,5	251	250	Mittel	250,2 für 250
T	143,4	144,2	144,7	144,0	145,0	144,7		144,3 144,1.

## Amylacetat.

300 g neutrales Acetat von Kahlbaum wurden getrocknet und fractionirt; Siedepunkt  $132$ — $140^{\circ}$ . Nach sehr vielen Fractionirungen wurde ungefähr  $\frac{1}{4}$  bei  $137$ — $139^{\circ}$  gesammelt; es zeigte sich unmöglich, den Siedepunkt constant zu erhalten.

ten. Nach Kopp ist  $d_0 = 0,8837$ ; nach Mendelejeff  $d^{15}_4 = 0,8762$ . Ausdehnungscoefficient ist nicht bekannt; man kann aber ungefähr 0,001 annehmen; man erhält dann aus Kopp's Angabe  $d^{20}_4 = 0,866$ , aus Mendelejeff's 0,871. Meine eigene Bestimmung gab  $d^{20}_4 = 0,862$ .

<i>M</i>	249,5	250,5	249	249,5	248,5	250	Mittel	249,5 für 250
<i>T</i>	148,7	148,7	148,6	149,1	147,9	148,0		148,5 148,9

### Methylformiat.

200 g von Kahlbaum wurden neutralisirt, über geglüh-ter Pottasche getrocknet und dann über geglüh-tem Kupfer-  
vitriol hingestellt. Der Kupfervitriol wurde mehrmals er-  
neuert, bis er sich nicht mehr blau färbte. Ungefähr  $\frac{2}{3}$   
destillirten constant bei  $32,2^\circ$  unter 749 mm. Nach Perkin  
ist  $d^{15}_{15} = 0,9824$ ,  $d^{25}_{15} = 0,9695$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 0,9744$ . Nach  
Elsässer  $d_0 = 0,9984$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0_2 136t + 0,0_4 105t^2$   
 $+ 0,0_6 181t^3)$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 0,9693$ ; nach Kopp  $d^{15,3}_{15,3} = 0,978$ ;  
hieraus  $d^{20}_4 = 0,971$ ; nach Grodzki und Krämer  $d^{15}_{15} = 0,980$ ;  
hieraus  $d^{20}_4 = 0,973$ . Benutzt 0,972.

<i>M</i>	250	251	250,5	252	252	Mittel	251,1 für 250
<i>T</i>	126,3	126,7	125,8	127,6	127,3		127,7 126,6

### Allylbromid.

200 g von Kahlbaum wurden gewaschen und getrocknet.  
Siedepunkt  $60-80^\circ$ . Nach mehrmaligem Fractioniren wurde  
ungefähr  $\frac{1}{3}$  bei  $71,0-71,3^\circ$  unter 770 mm gesammelt. Nach  
Perkin ist  $d^{15}_{15} = 1,4253$ ,  $d^{25}_{15} = 1,4106$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 1,4156$ ;  
nach Zander  $d^{15,3}_{15,3} = 1,434$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0_2 123t - 0,0_4 44t^2$   
 $+ 0,0_6 26t^3)$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 1,423$ ; nach Tollens  $d^{15}_{15} = 1,436$ ;  
hieraus  $d^{20}_4 = 1,426$ . Benutzt 1,422.

<i>M</i>	251,5	250	250,5	249	250	249,5	Mittel	250,1 für 250
<i>T</i>	167,9	167,1	167,8	166,6	167,6	166,9		167,3 167,1

### Amylalkohol.

500 g von Kahlbaum wurden längere Zeit über Kalk  
getrocknet. Trotz zahlreicher Fractionirungen war es nicht  
möglich, einen constanten Siedepunkt zu erhalten. Drei  
Fractionen wurden gesammelt bei  $130-130,4^\circ$ ,  $130,4-130,9^\circ$   
und  $130,9-131,2^\circ$ . Das Drehungsvermögen dieser drei Fra-  
ctionen wurde mit Soleil's Saccharimeter gemessen; es zeigte

sich, dass sie Mischungen aus activem und inactivem Alkohol waren. Nach Brühl ist  $d^{20}_4 = 0,8103-0,8104$ ; nach Perkin  $d^{15}_{15} = 0,8150$ ,  $d^{25}_{25} = 0,8091$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 0,8107$ ; nach Landolt  $d^{20}_{20} = 0,814$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 0,813$ . Benutzt 0,811.

M	250,5	251	249,5	250	248,5	250	Mittel	249,8 für 250
T	156,7	157,5	157,0	157,4	156,3	157,6		157,1 157,4.

## Isobutyraldehyd.

200 g von Kahlbaum wurden getrocknet und destillirt. Siedepunkt 57—66°. Nach mehrmaligem Fractioniren wurden zwei Portionen gesammelt, eine bei 62,5—63° und eine bei 63—63,5°. Nach Brühl ist  $d^{20}_4 = 0,794$ ; nach Perkin  $d^{15}_{15} = 0,7972$ ,  $d^{25}_{25} = 0,7879$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 0,7913$ . Benutzt 0,793.

M	250,5	249,5	250	250	251	251	Mittel	250,2 für 250
T	125,3	125,1	125,3	126,1	125,4	126,2		125,6 125,4.

## Chloroform.

200 g von Gehe und Cie. wurden getrocknet und destillirt; Siedepunkt 61,3—61,8°. Ein grosser Theil ging bei 61,4—61,6° unter 758 mm über. Nach Haagen ist  $d^{20}_{20} = 1,493$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 1,491$ ; nach Perkin  $d^{15}_{15} = 1,5003$ ,  $d^{25}_{25} = 1,4843$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 1,490$ ; nach Kannonikoff  $d^{20}_4 = 1,4844$ ; hieraus  $d^{20}_4 = 1,489$ . Benutzt 1,490.

M	250	250,5	250	249	248,5	Mittel	249,6 für 250
T	178,6	179,1	178,9	178,4	177,2		178,4 179,0.

## Dichlorhydrin.

200 g von Kahlbaum destillirten zwischen 160—182°. Nach wiederholtem Fractioniren wurde eine grössere Fraction bei 174—175° unter 752 mm gewonnen. Nach Markownikow ist  $d^{19}_{19} = 1,367$ ; hieraus  $d^{20}_4$  ungefähr 1,364. Meine eigene Bestimmung gibt 1,362.

M	251	251	250	252	249,5	Mittel	250,8 für 250
T	211,6	212,0	212,2	213,4	209,0		211,6 210,2.

## Aethylvalerat.

300 g von Kahlbaum wurden über geglühter Pottasche und später über Kupfervitriol getrocknet und nachher fractionirt. Ungefähr  $\frac{1}{3}$  wurde bei 134,5—135° unter 763 mm

gesammelt. Nach Perkin ist  $d_{15/15}^{15} = 0,8714$ ,  $d_{35/35}^{25} = 0,8632$ ; hieraus  $d_{15/4}^{20} = 0,8657$ ; nach Elsässer  $d_0 = 0,8851$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,143t + 0,0,20t^2 + 0,0,50t^3)$ ; hieraus  $d_{15/4}^{20} = 0,8598$ . Benutzt 0,863.

M	253	250,5	249	248	250,5	Mittel	250,2 für 250
T	148,8	147,2	148,0	144,8	149,2		147,6 147,4.

#### Amylvalerat.

300 g von Kahlbaum wurden in derselben Weise wie vorher getrocknet und fractionirt. Ungefähr die Hälfte wurde bei 189—190° unter 756 mm gewonnen. Nach Balbiano ist  $d_0 = 0,870$ ; nach Pierre und Puchot  $d_{50,7}^{20} = 0,832$ ; hieraus angenähert  $d_{15/4}^{20} = 0,849$ . Meine eigene Bestimmung gab 0,856.

M	250	253	250	252	250,5	Mittel	251,1 für 250
T	154,5	156,7	153,1	156,1	154,9		155,1 154,2.

#### Propylenbromid.

200 g von Kahlbaum wurden über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Ungefähr  $\frac{1}{4}$  ging bei 141—141,1° unter 756 cm über. Nach Perkin ist  $d_{15/15}^{15} = 1,9447$ ,  $d_{35/35}^{25} = 1,9303$ ; hieraus  $d_{15/4}^{20} = 1,934$ ; nach Zander  $d_{15/15}^{15} = 1,9307$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,917t + 0,0,123t^2 + 0,0,120t^3)$ ; hieraus  $d_{15/4}^{20} = 1,925$ ; nach Erlenmeyer  $d_{17/17}^{15} = 1,946$ ; hieraus  $d_{15/4}^{20} = 1,939$ . Benutzt 1,933.

M	249	249,5	247,5	250	250	Mittel	249,2 für 250
T	209,8	209,6	206,6	211,0	211,2		209,6 210,3.

#### Bromoform.

200 g von Kahlbaum wurden über Chlorcalcium getrocknet; nach drei Wochen zeigte es sich noch wasserhaltig; es wurde dann über geglühten Baryt zwei Wochen gestellt und dann fractionirt. Ungefähr  $\frac{1}{3}$  ging bei 150,3—150,5° und die Hälfte bei 150,5—150,6° unter 771,5 mm über. Nach Perkin ist  $d_{15/15}^{15} = 2,9045$ ,  $d_{35/35}^{25} = 2,8842$ , hieraus  $d_{15/4}^{20} = 2,893$ ; nach Thorpe ist  $d_0 = 2,900$ , was sehr viel von Perkin's Werthen abweicht. Meine eigene Bestimmung ergab  $d_{15/4}^{20} = 2,882$ .

M	248,5	249,5	248,5	250,5	248,5	251,5	Mittel	249,5 für 250
T	231,3	234,1	233,4	236,5	232,1	235,9		233,9 234,3.

## Chloral.

300 g von Kahlbaum wurden in einem Scheidetrichter mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geschüttelt und über Kalk destillirt. Das Destillat wurde wieder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt, über Kalk gestellt und endlich über Kalk destillirt. Der grösste Theil destillirte bei  $96-97^\circ$  unter 745 mm. Nach Brühl ist  $d_{20}^\circ = 1,512$ .

M	251	249,5	249,5	251	250,5	250	Mittel	250,2 für 250
T	172,2	170,6	170,2	172,8	171,6	170,8		171,4 171,1.

## Aethylacetat.

500 g von Kahlbaum wurden neutralisirt und getrocknet. Ungefähr  $\frac{1}{3}$  wurde bei  $76,8-77,0^\circ$  unter 750 mm herausfractionirt. Nach Perkin ist  $d_{15}^\circ = 0,9072$  und  $d_{25}^\circ = 0,8971$ ; hieraus  $d_{20}^\circ = 0,9006$ . Nach Elsässer  $d_0 = 0,9239$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,122t + 0,0,46t^2 - 0,0,77t^3)$ ; hieraus  $d_{20}^\circ = 0,9003$ . Benutzt 0,900.

M	251,5	251	249	249	251	250,8	Mittel	250,3 für 250
T	138,4	137,9	137,6	136,6	140,6	138,5		138,2 137,9.

## Ameisensäure.

200 g von Kahlbaum wurden über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, destillirt und dann vielemal umkrystallisirt, bis die Hälfte einen Schmelzpunkt von  $8,7^\circ$  zeigte. Nach Pettersson ist  $d_{19,83}^\circ = 1,2201$ , hieraus  $d_{20}^\circ = 1,219$ , nach Perkin  $d_{15}^\circ = 1,2273$ ,  $d_{25}^\circ = 1,2174$ , hieraus  $d_{20}^\circ = 1,221$ ; nach Zander  $d_0 = 1,242$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,958t + 0,0,96t^2 + 0,0,46t^3)$ ; hieraus  $d_{20}^\circ = 1,219$ ; nach Landolt ist  $d_{20}^\circ = 1,219$ ; hieraus  $d_{20}^\circ = 1,217$ . Benutzt 1,219.

M	250	251	251	251	250	253	Mittel	251 für 250
T	129,9	129,1	131,8	129,2	129,8	132,5		130,4 129,4.

## Amylbromid.

Eine kleine Portion wurde mir von Hrn. Prof. Hjortdahl überlassen. Nachdem es gewaschen, getrocknet und destillirt war, wurde ungefähr die Hälfte bei  $120-120,5^\circ$  unter 758 mm siedend erhalten. Nach Haagen ist  $d_{20}^\circ = 1,205$ ; hieraus  $d_{20}^\circ = 1,203$ ; nach Perkin  $d_{15}^\circ = 1,2193$ ,  $d_{25}^\circ = 1,2083$ ; hieraus  $d_{20}^\circ = 1,212$ . Meine eigene Bestimmung gab 1,203.

<i>M</i>	250,5	249,5	247	250,5	250	Mittel	249,5 für 250
<i>T</i>	146,9	145,9	174,3	178,3	177,0		176,5 177,2.

## Methylenjodid.

200 g von Kahlbaum, ziemlich dunkel gefärbt; es wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, mit Silberfolie behandelt und wieder destillirt. Bei der Destillation wurde das Präparat immer mehr oder weniger gefärbt. Bei der letzten Destillation wurden zwei Fractionen bei 180,3 bis 180,7° und bei 180,7–181,0° gesammelt und mit Silberfolie geschüttelt. Nach Perkin ist  $d_{15/16}^{15} = 3,2853$  und  $d_{15/16}^{20} = 3,2656$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 3,270$ . Meine eigene Bestimmung gab 3,321.

<i>M</i>	250	250,5	249,5	250,5	250	249,5	Mittel	250
<i>T</i>	289,3	290,1	289,0	292,1	290,1	290,1		290,1.

## Aldehyd.

300 g von Kahlbaum, Siedepunkt zu 21° angegeben, wurden der Destillation unterworfen, die Temperatur stieg allmählich von 23 bis über 100°. Im Destillat schieden sich Krystallnadeln von Metaldehyd aus. Ich versuchte mehrere mal vergeblich, das polymerisirte Product mit kleinen Mengen Schwefelsäure zu destilliren. Nach dem Rathe des Hrn. Wleügel brachte ich vor dem gewöhnlichen Kühler einen hohen aufsteigenden Kühler an, dessen inneres Rohr mit Glasperlen gefüllt wurde, und destillirte im Wasserbad. Nach ein Paar Destillationen wurde der Siedepunkt constant 21°. Nach Perkin ist  $d_{10/10}^{10} = 0,7951$ ,  $d_{13/13}^{10} = 0,7914$  und  $d_{16/16}^{10} = 0,7876$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 0,781$ ; nach Landolt ist  $d_{15/16}^{15} = 0,793$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 0,783$ . Benutzt 0,782.

<i>M</i>	251	250,5	251	252,5	252,5	251	Mittel	251,4 für 250
<i>T</i>	97,8	98,4	97,4	98,6	98,8	98,0		98,2 97,8.

## Isobuttersäure.

200 g von Kahlbaum wurden über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann fractionirt. Ungefähr die Hälfte wurde bei 153,0–153,2° unter 743 mm gesammelt. Nach Brühl ist  $d_{20/4}^{20} = 0,949$ –0,952. Nach Perkin  $d_{15/16}^{15} = 0,9539$  und  $d_{25/25}^{20} = 0,9457$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 0,9482$ ; nach Zander ist  $d_0 = 0,9651$  und  $V_t = V_0 (1 + 0,0,976 t + 0,0,24 t^2 - 0,0,32 t^3)$ ; hieraus  $d_{20/4}^{20} = 0,9467$ . Benutzt 0,949.

<i>M</i>	251,5	252	249	248,5	250	250	Mittel	250,2	für 250
<i>T</i>	146,6	149,7	145,3	144,1	145,6	146,1		146,2	146,0.

## Isobutylalkohol.

Dasselbe Präparat wie früher.

<i>M</i>	250	248,5	249	251	250,5	249	Mittel	249,5	für 250
<i>T</i>	154,9	153,7	153,3	156,0	154,7	153,9		154,4	155,0.

## Normaler Isopropylalkohol.

Dasselbe Präparat wie früher.

<i>M</i>	249,5	251	250	250	249,5	251	Mittel	250,2	für 250
<i>T</i>	151,1	151,7	151,9	151,3	150,4	151,0		151,2	151,0.

## Aceton.

200 g von Kahlbaum wurden über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Ungefähr  $\frac{3}{4}$  siedete constant bei  $57,0^{\circ}$ , ein kleinerer Theil bei  $57,0-57,1^{\circ}$  unter 763 mm. Nach Perkin ist  $d_{15}^{15} = 0,7965$  und  $d_{20}^{20} = 0,7867$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,7902$ ; nach Zander ist  $d_{19,8}^{19,8} = 0,7904$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,132 t + 0,0,381 t^2 - 0,0,88 t^3)$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,7903$ . Benutzt 0,790.

<i>M</i>	250	251	250,5	250,5	250,5	250,5	Mittel	250,5	für 250
<i>T</i>	114,4	115,1	114,3	115,5	114,9	115,8		115,0	114,5.

## Valeraldehyd.

200 g von Kahlbaum über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Siedepunkt zwischen  $75-97^{\circ}$ . Nach mehreren Fractionirungen wurde ein grösserer Theil bei  $91-92,5^{\circ}$  und ein kleinerer bei  $91,5-92^{\circ}$  unter 749 mm siedend erhalten. Nach Perkin ist  $d_{15}^{15} = 0,8041$ ,  $d_{20}^{20} = 0,7961$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,7988$ ; nach Landolt  $d_{20}^{20} = 0,800$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,799$ . Benutzt 0,799.

<i>M</i>	250,5	252,5	251	249,5	251,5	Mittel	251,0	für 250
<i>T</i>	131,2	133,7	133,0	132,7	133,4		132,8	131,7.

## Propionsäure.

200 g von Kahlbaum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractionirt. Die Hälfte wurde bei  $138,2-138,5^{\circ}$  unter 756 mm gesammelt. Nach Perkin ist  $d_{15}^{15} = 0,9982$ ,  $d_{20}^{20} = 0,9902$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,9926$ ; nach Zander  $d_{15}^{15} = 1,0039$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,104 t + 0,0,155 t^2 + 0,0,43 t^3)$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,9987$ ; nach Landolt  $d_{20}^{20} = 0,9965$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,9948$ . Benutzt 0,995.

<i>M</i>	250,5	250,5	249,4	249,5	249	250,5	Mittel	249,7 für 250
<i>T</i>	139,9	141,7	141,1	141,7	140,4	140,7		140,9 141,2

## Buttersäure.

200 g von Kahlbaum über Metaphosphorsäure getrocknet und fractionirt.  $\frac{1}{4}$  ging bei  $159,5-160^{\circ}$  und  $\frac{1}{3}$  bei  $160-160,5^{\circ}$  unter 754 mm über. Nach Brühl ist  $d_{40}^{20} = 0,9587$ ; nach Perkin  $d_{15}^{15} = 0,9670$ ,  $d_{25}^{25} = 0,9588$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 0,9613$ ; nach Zander  $d_0 = 0,9764$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,103t + 0,0,83t^2 + 0,0,36t^3)$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 0,9567$ ; nach Landolt  $d_{20}^{20} = 0,960$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 0,958$ . Benutzt 0,959.

<i>M</i>	250	251	250,5	249,5	249,5	249	Mittel	249,7 für 250
<i>T</i>	146,8	148,0	146,5	144,9	148,0	145,6		146,6 146,9

## Aethylalkohol.

Dasselbe Präparat wie früher.

<i>M</i>	250	250,5	231	250,5	250,5	250	Mittel	250,4 für 250
<i>T</i>	145,1	143,8	145,1	146,0	143,9	143,0		144,5 144,0

## Aethylformiat.

200 g von Kahlbaum getrocknet und destillirt. Ein bedeutender Antheil wird bei  $54,3-54,5^{\circ}$  unter 762 mm gesammelt. Nach Perkin  $d_{15}^{15} = 0,9297$ ,  $d_{25}^{25} = 0,9186$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 0,9226$ ; nach Elsässer  $d_0 = 0,9376$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,131t + 0,0,19t^2 + 0,0,30t^3)$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 0,913$ . Meine eigene Bestimmung gab 0,916.

<i>M</i>	249,5	252	250	250,5	251	251,5	Mittel	250,7 für 250
<i>T</i>	129,8	131,1	130,3	129,4	131,3	130,7		130,4 129,7

## Isopropylbromid.

200 g von Kahlbaum mit Kalilauge und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Schon bei der ersten Destillation wurde  $\frac{1}{6}$  zwischen  $59,7-59,9^{\circ}$  und mehr als  $\frac{2}{3}$  zwischen  $59,9-60,0^{\circ}$  bei 762 mm siedend erhalten. Nach Brühl ist  $d_{40}^{20} = 1,310$  und  $1,300$ ; nach Perkin  $d_{15}^{15} = 1,3198$ ,  $d_{25}^{25} = 1,3052$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 1,3097$ ; nach Zander  $d_{15}^{15} = 1,3190$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,125t + 0,0,189t^2 + 0,0,64t^3)$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 1,3068$ . Benutzt 1,307.

<i>M</i>	250,5	251,5	254	252	252,5	251,5	Mittel	252,0 für 250
<i>T</i>	170,8	172,1	175,6	172,1	173,0	171,8		172,6 170,0



## Isobutylchlorid.

Durch Behandeln von Isobutylalkohol mit Chlorwasserstoff im Ueberschuss dargestellt. Durch Zusatz von Wasser wurde das Isobutylchlorid ausgeschieden, während das gleichzeitig gebildete tertiäre Chlorid in Trimethylcarbinol umgewandelt wurde.<sup>1)</sup> Das Chlorid wurde gewaschen, getrocknet und fractionirt. Eine bedeutende Fraction wurde bei 69,0 bis 69,1° und eine kleinere bei 69,1—69,3° unter 757 mm gesammelt. Nach Perkin ist  $d_{15}^{15} = 0,8836$  und  $d_{15}^{20} = 0,8739$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,8773$ ; nach Pierre und Puchot  $d_0 = 0,8953$  und  $d_{27,9/27,8} = 0,8651$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,8715$ ; nach Linne-mann  $d_{15}^{15} = 0,8798$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,8735$ . Benutzt 0,874.

M	251	251	250	250	251,5	Mittel	250,7 für 250
T	159,0	159,3	157,4	157,1	159,9		158,5 157,7.

## Isovaleriansäure.

200g von Kahlbaum wurden über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und destillirt. Nach lange wiederholtem Fractioniren wurde ungefähr  $\frac{1}{4}$  bei 173—174° und  $\frac{1}{3}$  bei 174—175° unter 760 mm siedend erhalten. Nach Landolt ist  $d_{20}^{20} = 0,931—0,933$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,930$ ; nach Erlenmeyer  $d_{20}^{20} = 0,931$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,929$ ; nach Perkin  $d_{15}^{15} = 0,9336$ ,  $d_{15}^{15} = 0,9261$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,930$ . Benutzt 0,930.

M	251,5	250	251,5	251	250	252	Mittel	251,0 für 250
T	150,4	150,6	150,2	151,6	150,5	152,8		151,0 149,8.

## Heptylalkohol.

Aus Oenanthol durch Behandlung mit Essigsäure und Natriumamalgam dargestellt. Das Product wurde mit Kali gekocht und über geglühter Pottasche getrocknet.<sup>2)</sup> Nach Destillation in Vacuum und Rectification unter gewöhnlichem Druck wurde ungefähr  $\frac{1}{2}$  zwischen 174,2—176,2° herausfractionirt. Nach Perkin ist  $d_{15}^{15} = 0,8308$ ,  $d_{15}^{20} = 0,8252$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,8266$ ; nach Zander  $d_0 = 0,8342$  und  $V_t = V_0(t + 0,0,83 t + 0,0,25 t^2 + 0,0,11 t^3)$ ; hieraus  $d_{20}^{20} = 0,8204$ . Benutzt 0,824.

M	249	252	250,5	252	249,5	Mittel	250,6 für 250
T	162,5	164,6	163,5	164,3	162,5		163,5 162,7.

1) Freund, Journ. f. prakt. Chem. 12. p. 25. 1875.

2) Jourdan, Annal. Chem. Pharm. 200. p. 102. 1879.

## Kohlenstoffdichlorid.

200 g von Kahlbaum wurden über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Ungefähr die Hälfte wurde bei 120,7—121° unter 755 mm gesammelt. Nach Brühl ist  $d_{40}^{20} = 1,619$ ; nach Regnault  $d_{30}^{20} = 1,619$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 1,615$ ; nach Günther ist  $d_{10}^{20} = 1,612$ . Meine eigene Bestimmung gab  $d_{40}^{20} = 1,623$ .

M	251,5	250	250	250	251	Mittel	250,5	für	250
T	197,7	195,5	194,2	194,1	196,9		195,7		194,9.

## Aethylenchlorid.

Aus Aethylen und Chlorgas, das in Antimonpentachlorid hineingeleitet wurde, dargestellt. Der unter 100° überdestillirende Theil wurde gewaschen, über Chlorcalcium und Kalk getrocknet und rectificirt. Der grösste Theil destillirte zwischen 83,5—83,8° bei 758 mm. Nach Brühl ist  $d_{40}^{20} = 1,2521$ ; nach Perkin  $d_{15}^{20} = 1,2599$  und  $d_{25}^{20} = 1,2480$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 1,2520$ ; nach Haagen  $d_{30}^{20} = 1,256$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 1,254$ ; nach Brown  $d_{30}^{20} = 1,251$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 1,249$ . Benutzt 1,252.

M	250,5	250,5	250,5	250,5	250,0	Mittel	250,4	für	250
T	187,0	186,0	185,6	186,2	184,9		185,9		185,3.

## Aethylenbromid.

Aus Aethylengas und Brom dargestellt. Das Product wurde in gewöhnlicher Weise gewaschen, getrocknet und wiederholt rectificirt. Eine bedeutende Fraction wurde bei 131,2—131,3° unter 758 mm siedend erhalten. Nach Anschütz ist  $d_{40}^{20} = 2,1785$ ; nach Perkin  $d_{15}^{20} = 2,189$  und  $d_{25}^{20} = 2,172$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 2,177$ ; nach Haagen  $d_{30}^{20} = 2,183$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 2,179$ . Benutzt 2,178.

M	252	248,5	250,5	250	251	Mittel	250,4	für	250
T	224,1	221,0	223,1	221,8	222,6		222,5		221,8.

## Kohlenstofftetrachlorid.

Vom chemischen Laboratorium hier erhielt ich ungefähr 150 g, die in gewöhnlicher Weise getrocknet und rectificirt wurden. Der zwischen 76,6—76,8° bei 758 mm siedende Theil wurde benutzt. Nach Haagen ist  $d_{30}^{20} = 1,595$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 1,592$ . Nach Perkin  $d_{15}^{20} = 1,6050$  und  $d_{25}^{20} = 1,5887$ ; hieraus  $d_{40}^{20} = 1,594$ . Benutzt 1,593.

M	250	249,5	251	250	250,5	Mittel	250,2 für 250
T	169,2	168,3	170,6	169,2	170,8		169,6 169,3.

## Schwefelkohlenstoff.

Eine grössere Quantität, die ich vom chemischen Laboratorium erhielt, wurde mit übermangansaurem Kali geschüttelt und damit einen Tag über hingestellt. Nachher wurde decantirt, mit Quecksilber geschüttelt, wieder decantirt und mit Quecksilbersulfat geschüttelt. Endlich wurde das Präparat getrocknet und desillirt.<sup>1)</sup> Nach Haagen ist  $d^{20}_4 = 1,2636$ ; nach Thorpe  $d_0 = 1,2922$  und nach Winkler  $d^{16,00}_4 = 1,2645$ ; aus diesen beiden erhält man  $d^{20}_4 = 1,2601$ . Benutzt 1,262.

M	252	249	250,5	250,5	249,5	250,5	Mittel	250,2 für 250
T	176,7	174,6	174,8	175,9	176,1	175,6		175,6 175,3.

## Amylnitrat.

300 g von Kahlbaum wurden mit Kalilauge und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Ungefähr  $\frac{1}{4}$  wurde bei 147—147,5° und eine gleiche Menge bei 147,5—148° unter 758 mm siedend erhalten. Nach Kannonnikoff ist  $d^{22,5}_4 = 1,008$ ; nach Chapman und Smith  $d^{28}_{7,8} = 1,000$ ; nach Hoffmann ist  $d^{10}_{10} = 1,005$ . Meine eigene Bestimmung gab  $d^{20}_4 = 0,999$ .

M	249	251	250,5	248	252,5	250	Mittel	250,2 für 250
T	152,5	154,6	152,9	152,2	156,4	153,5		153,7 153,5.

## Amylnitrit.

500 g von Kahlbaum wurden wie das vorhergehende gewaschen und getrocknet. Schon bei der ersten Destillation gingen mehr als  $\frac{2}{3}$  bei 97,4—97,5° unter 755 mm über. Ueber das specifische Gewicht habe ich keine brauchbare Angabe gefunden. Meine eigene Bestimmung gab  $d^{20}_4 = 0,879$ .

M	249	251	250,5	248,5	252	251,5	Mittel	250,4 für 250
T	132,9	133,6	134,1	132,4	135,1	134,3		133,7 133,3.

## Aethylidenchlorid.

200 g von Kahlbaum wurden über Kalk getrocknet. Schon bei der ersten Destillation wurde  $\frac{1}{4}$  bei 57,6—57,8° und  $\frac{3}{4}$  bei 57,8—58,0° unter 764 mm gesammelt. Nach Brühl

1) Obach, Journ. f. prakt. Chemie 26. p. 82. 1862.

ist  $d_{20}^{20}/_4 = 1,1743$ ; nach Perkin  $d_{15}^{15}/_{15} = 1,1845$  und  $d_{25}^{25}/_{25} = 1,1712$ ; hieraus  $d_{20}^{20}/_4 = 1,1748$ . Benutzt 1,174.

<i>M</i>	252	249,5	250	249,5	251		Mittel	250,4	für 250
<i>T</i>	175,2	172,8	173,0	173,2	174,0			173,6	173,0.

### Aethyläther.

Vom chemischen Laboratorium erhielt ich eine grössere Portion, die über Chlorcalcium und metallischem Natrium getrocknet war. Ein kleiner Theil destillirte zwischen 35,1 bis 35,3°, das übrige constant bei 35,3° unter 757 mm. Nach Perkin ist  $d_{15}^{15}/_{15} = 0,7201$  und  $d_{25}^{25}/_{25} = 0,7099$ ; hieraus  $d_{20}^{20}/_4 = 0,7185$ ; nach Haagen  $d_{17,5}^{17,5}/_{17,5} = 0,7185$ ; hieraus  $d_{20}^{20}/_4 = 0,7148$ . Benutzt 0,717.

<i>M</i>	249	250	250	250	252	250		Mittel	250,2	für 250
<i>T</i>	140,4	140,6	141,2	141,1	144,0	141,0			141,4	141,2.

### Brombenzol.

Vom chemischen Laboratorium erhielt ich ungefähr 1 kg trockenes Brombenzol, das mit Quecksilber geschüttelt und destillirt wurde. Fast die ganze Menge siedete bei 154—154,1° unter 748 mm. Nach Brühl ist  $d_{20}^{20}/_4 = 1,4914$ ; nach Weyer  $d_0 = 1,5203$  und  $V_t = V_0(1 + 0,0,834t + 0,0,91t^2)$ ; hieraus  $d_{20}^{20}/_4 = 1,495$ . Benutzt 1,493.

<i>M</i>	250	249,5	250,5	250,5	250,5	249,5		Mittel	250,1	für 250
<i>T</i>	182,5	182,6	183,4	182,3	184,4	182,3			182,9	182,7.

### Isobutylbromid.

Von Hrn. Professor Hjortdahl erhielt ich ungefähr 500 g, die in gewöhnlicher Weise gewaschen, getrocknet und rectificirt wurden. Bei der Destillation ging ungefähr  $\frac{1}{3}$  bei 91,4—91,5° und  $\frac{1}{4}$  constant bei 91,5° unter 758 mm über. Nach Perkin ist  $d_{15}^{15}/_{15} = 1,2722$ ,  $d_{25}^{25}/_{25} = 1,2598$ ; hieraus  $d_{20}^{20}/_4 = 1,264$ . Meine eigene Bestimmung gab  $d_{20}^{20}/_4 = 1,264$ .

<i>M</i>	251	250,5	250,5	251	251	250		Mittel	250,7	für 250
<i>T</i>	179,1	178,9	177,1	178,1	179,5	178,1			178,5	177,5.

Die im Vorhergehenden angeführten Siedepunkte waren nicht mit einer solchen Sorgfalt bestimmt, wie sie für wirkliche Siedepunktsbestimmungen erforderlich wäre, sie dienen uns nur als Kennzeichen der Reinheit des Präparates.

Die specifischen Gewichte sind mit einem Sprengel'schen Pyknometer von 3,5 cm Inhalt bestimmt.

In der folgenden Tabelle habe ich die gefundenen Werthe zusammengestellt, wobei der Volumenmagnetismus des Wassers gleich 10 gesetzt ist. Aethylalkohol, Propylalkohol und Isobutylalkohol sind sowohl in der älteren als in der neueren Versuchsreihe bestimmt worden; die in der Tabelle angeführten Werthe sind die Mittel aus beiden Bestimmungen. Auch für Methylalkohol liegen Bestimmungen aus beiden Reihen vor; der ältere Werth ist aber wegen der Unreinheit des damals verwendeten Materials verworfen.  $M$  bedeutet den Volumenmagnetismus,  $s$  das specifische Gewicht,  $m$  den specifischen Magnetismus,  $p$  das Moleculargewicht,  $\mu$  den Molecularmagnetismus; die zwei letzten Columnen enthalten  $\mu$  berechnet und die Differenz  $\Delta$  zwischen den beobachteten und berechneten Werthen. Da alle Substanzen sich diamagnetisch erwiesen, habe ich das für diamagnetische Körper gewöhnlich verwendete negative Vorzeichen weggelassen.

Name	Formel	$M$	$s$	$m$	$p$	$\mu$	$\mu$ ber.	$\Delta$
Wasser	$H_2O$	10,00	0,998	10,02	18	180	—	—
Methylalkohol	$CH_3O$	7,68	0,795	9,60	32	307	310	— 3
Aethylalkohol	$C_2H_5O$	8,11	0,789	10,28	46	473	473	0
Propylalkohol	$C_3H_7O$	8,54	0,804	10,62	60	637	637	0
Isopropylalkohol	$C_3H_7O$	8,39	0,787	10,66	60	640	637	+ 3
Isobutylalkohol	$C_4H_9O$	8,73	0,802	10,89	74	806	800	+ 6
Amylalkohol	$C_5H_{11}O$	8,85	0,811	10,92	88	961	963	— 2
Heptylalkohol	$C_7H_{15}O$	9,15	0,824	11,11	116	1288	1289	— 1
Acetaldehyd	$C_2H_4O$	5,46	0,782	6,98	44	307	310	— 3
Propionaldehyd	$C_3H_6O$	6,81	0,807	8,44	58	490	473	+17
Aceton	$C_3H_6O$	6,44	0,790	8,15	58	473	473	0
Isobutyraldehyd	$C_4H_8O$	7,05	0,793	8,89	72	640	636	+ 4
Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	7,41	0,799	9,27	86	797	799	— 2
Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	8,13	0,819	9,93	128	1271	1289	—18
Paraldehyd	$C_3H_4O_3$	9,01	0,993	9,07	132	1198	—	—
Ameisensäure	$CH_2O_2$	7,28	1,219	5,97	46	275	275	0
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	7,65	1,050	7,28	60	437	439	— 2
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	7,94	0,995	7,98	74	591	602	—11
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	8,26	0,959	8,62	88	758	765	— 7
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	8,21	0,949	8,65	88	761	765	— 4
Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	8,43	0,930	9,06	102	924	928	— 4
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	8,62	0,925	9,32	116	1081	1092	—10
Methylformiat	$C_2H_4O_2$	7,12	0,972	7,33	60	440	439	+ 1
Aethylformiat	$C_3H_6O_2$	7,29	0,916	7,96	74	589	602	—13
Propylformiat	$C_4H_8O_2$	7,83	0,893	8,77	88	772	765	+ 7

Name	Formel	M	s	m	p	$\mu$	$\mu$ ber.	$\Delta$
Methylacetat	$C_3H_6O_2$	7,63 0,934	8,17	74		605	602	+ 3
Aethylacetat	$C_4H_8O_2$	7,76 0,900	8,62	88		758	765	- 7
Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	8,14 0,887	9,18	102		936	928	+ 8
Isobutylacetat	$C_5H_{12}O_2$	8,35 0,870	9,59	116		1113	1091	+22
Amylacetat	$C_7H_{14}O_2$	8,37 0,862	9,72	130		1263	1255	+ 8
Aethylvalerat	$C_7H_{14}O_2$	8,29 0,863	9,61	130		1249	1255	- 6
Amylvalerat	$C_{10}H_{20}O_2$	8,67 0,856	10,13	122		1743	1744	- 1
Amylnitrat	$C_5H_{11}NO_3$	8,63 0,999	8,64	133		1150	1140	+10
Amylnitrit	$C_5H_{11}NO_2$	7,49 0,876	8,55	117		1001	1011	-10
Propylchlorid	$C_3H_7Cl$	8,93 0,890	10,03	78,5		788	781	+ 7
Isobutylchlorid	$C_4H_9Cl$	8,87 0,874	10,15	92,5		939	945	- 6
Amylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	9,09 0,875	10,39	106,5		1107	1108	- 1
Aethylbromid	$C_4H_9Br$	10,03 1,464	6,85	109		747	749	- 2
Propylbromid	$C_5H_{11}Br$	10,04 1,361	7,37	123		907	912	- 5
Isopropylbromid	$C_4H_9Br$	9,56 1,307	7,32	123		900	912	-12
Isobutylbromid	$C_5H_{11}Br$	9,98 1,264	7,90	137		1082	1075	+ 7
Amylbromid	$C_6H_{13}Br$	9,97 1,203	8,28	151		1251	1238	+13
Methyljodid	$CH_3J$	13,24 2,282	5,80	142		824	814	+10
Aethyljodid	$C_2H_5J$	12,02 1,932	6,22	156		971	977	- 6
Propyljodid	$C_3H_7J$	11,65 1,743	6,69	170		1137	1140	- 3
Methylsulfid	$(CH_3)_2S$	8,65 0,848	10,20	62		633	628	+ 5
Aethylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	8,85 0,836	10,58	90		952	955	- 3
Propylsulfid	$(C_3H_7)_2S$	9,08 0,838	10,84	118		1279	1281	- 2
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	7,94 0,717	11,08	74		820	800	+20
Essigsäureanhydrid	$C_4H_6O_3$	7,69 1,072	7,17	102		731	730	+ 1
Mesityloxyd	$C_9H_{12}O$	7,42 0,857	8,66	98		848	850	- 2
Methylenjodid	$CH_2J_2$	16,32 3,321	4,91	268		1317	—	—
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	10,42 1,252	8,32	99		824	824	0
Aethylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	9,73 1,174	8,29	99		821	824	- 3
Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	12,47 2,178	5,73	188		1077	1075	+ 2
Propylenbromid	$C_3H_6Br_2$	11,83 1,933	6,12	202		1236	1238	- 2
Chloroform	$CHCl_3$	10,07 1,490	6,76	119,5		807	809	- 2
Bromoform	$CHBr_3$	13,18 2,882	4,58	253		1157	—	—
Chloral	$C_2H_3ClO$	9,62 1,512	6,36	147,5		939	937	+ 2
Dichlorhydrin	$C_2H_4Cl_2O$	11,82 1,362	8,68	129		1120	1116	+ 4
Kohlenstofftetrachlorid	$CCl_4$	9,52 1,593	5,98	154		921	—	—
Kohlenstoffdichlorid	$C_2Cl_4$	10,96 1,623	6,75	166		1123	—	—
Schwefelkohlenstoff	$CS_2$	9,86 1,262	7,81	76		593	—	—
Allylbromid	$C_3H_5Br$	9,40 1,422	6,61	121		800	800	0
Allylchlorid	$C_3H_5Cl$	8,10 0,936	8,66	76,5		662	672	-10
Allylacetat	$C_5H_8O_2$	7,44 0,928	8,02	100		802	816	-14
Diallyl	$C_6H_{10}$	6,65 0,688	9,67	82		293	773	+20
Caprylen	$C_8H_{16}$	7,87 0,721	10,91	112		1222	1211	+11
Brombenzol	$C_6H_5Br$	10,28 1,493	6,88	157		1081	1048	+33

## Resultate.

## 1. Isomerien.

Die Zahlen der obigen Tabelle, insbesondere die Reihen  $m$  und  $p$ , zeigen augenscheinliche Regelmässigkeiten. Zunächst findet man, dass die isomeren Alkohole, z. B. Propyl-

alkohol und Isopropylalkohol, denselben Atommagnetismus (637 und 640) besitzen. Subtrahirt man ferner den Molecularmagnetismus eines jeden Alkohols von dem des nächst höheren, so findet man stets fast genau dieselbe Zahl, unabhängig von der verschiedenen Constitution derselben. Innerhalb der Beobachtungsgrenzen ist danach der Molecularmagnetismus (und selbstverständlich auch der spezifische Magnetismus) für normalen, primären, secundären und Isoalkohole derselbe. Einen tertiären Alkohol besass ich leider nicht in hinlänglicher Menge und Reinheit.

Ganz analoge Resultate findet man für die Aldehyde, Säuren und Ester. Der Unterschied des beobachteten (490) und berechneten Werthes (473) für Propylaldehyd dürfte einem Beobachtungsfehler zuzuschreiben sein. Das isomere Aceton besitzt genau den letzteren Magnetismus (473). Auch die Ketone sind mit den Aldehyden gleichwerthig, wie z. B. das Methylhexylketon zeigt. Das Verhalten des Paraldehyds werde ich später besprechen.

Unter den Säuren findet man für:

Buttersäure 758, Isobuttersäure 761, Isovaleriansäure 924 (ber. 928).

Auch metamere Körper zeigen denselben Molecularmagnetismus; so gibt die Tabelle für Substanzen von der Formel:

$C_4H_8O_2$	Essigsäure	437	Methylformiat	440	
$C_5H_{10}O_2$	Propionsäure	591	Aethylformiat	589	Methylacetat 605
$C_6H_{12}O_2$	Buttersäure	758	Propylformiat	772	Aethylacetat 758
$C_7H_{14}O_2$	Isovalerians.	924	Propylacetat	934	
$C_8H_{16}O_2$	Capronsäure	1081	Isobutylacetat	1113	
$C_9H_{18}O_2$	Amylacetat	1263	Aethylvalerat	1249.	

Wenn auch an einigen Stellen die Uebereinstimmung nicht so vollkommen ist, wie wünschenswerth wäre, so ist das nur Beobachtungsfehlern zuzuschreiben. Als endliches Resultat kann man also hinstellen:

Innerhalb der bisher beobachteten Reihen von Körpern ist der Molecularmagnetismus derselbe für alle isomeren und metameren Körper.

In magnetischer Beziehung ist es also ohne jeden Ein-



fluss, ob die einzelnen Atome in verschiedener Weise innerhalb der Molecüle gruppirt sind. Es ist die empirische Formel, die procentische Zusammensetzung, die den Molecularmagnetismus bestimmt, ohne Rücksicht auf die Constitution.

Dieser Satz gilt für den Molecularmagnetismus und den specifischen Magnetismus; für den Volumenmagnetismus stellt sich die Sache ein wenig anders. Zwei Körper, die denselben specifischen Magnetismus haben, haben nämlich nicht denselben Volumenmagnetismus, wenn sie nicht zugleich dasselbe specifische Gewicht haben. Das ist aber nie der Fall. In der Regel ist das specifische Gewicht bei den normalen und primären Verbindungen grösser als bei den secundären und Isoverbindungen. Nun ist aber der Volumenmagnetismus das Product aus dem specifischen Magnetismus und dem specifischen Gewichte, woraus folgt, dass, wenn zwei Körper denselben specifischen Magnetismus, aber verschiedenes specifisches Gewicht haben, der Körper mit dem grössten specifischen Gewicht auch den grössten Volumenmagnetismus hat. Aus der Tabelle findet man:

	<i>M</i>	<i>s</i>		<i>M</i>	<i>s</i>
Propylalkohol	8,54	0,804	Isopropylalkohol	8,39	0,787,
Buttersäure	8,26	0,959	Isobuttersäure	8,21	0,949,
Propylbromid	10,04	1,361	Isopropylbromid	9,56	1,307,
Propionaldehyd (ber.)	6,59	0,807	Aceton	6,44	0,790
Aethylenchlorid	10,42	1,252	Aethylidenchlorid	9,73	1,174,

Die Säuren haben durchgehend grösseres specifisches Gewicht und folglich grösseren Volumenmagnetismus als die Ester von gleicher Zusammensetzung. So ergab sich:

	<i>M</i>	<i>s</i>		<i>M</i>	<i>s</i>
Essigsäure	7,65	1,050	Methylformiat	7,12	0,972,
Propionsäure	7,94	0,995	Aethylformiat	7,29	0,916,
Methylacetat	7,63	0,943.			
Buttersäure	8,26	0,959	Propylformiat	7,83	0,893.
Aethylacetat	7,76	0,900.			
Isovaleriansäure	8,43	0,930	Propylacetat	8,14	0,887.
Capronsäure	8,62	0,925	Isobutylacetat	8,35	0,870.

Die isomeren und metameren Körper haben also zwar denselben Molecularmagnetismus und die Bestimmung dieser



Grösse gibt uns kein Mittel in die Hände, um sie voneinander zu unterscheiden; ein solches Mittel bietet aber der Volumenmagnetismus.

## 2. Die Gruppe $\text{CH}_2$ .

Die Einführung von  $\text{CH}_2$  in die Formel eines Körpers bringt einen entsprechenden Zuwachs des Molecularmagnetismus hervor. Die Grösse dieses Incrementes ist, wie man aus der folgenden Tabelle ersehen kann, für alle untersuchten Reihen dasselbe, und zwar gilt dies unverändert, wenn die Glieder in der Reihe hoch oder niedrig stehen. Hierbei erstrecken sich meine Untersuchungen in der Reihe der Säuren und Ester bis zum zehnten Glied. Inwieweit diese Unveränderlichkeit auch für die sehr hoch liegenden Glieder bestehen wird, darüber kann man natürlich im voraus nichts bestimmtes aussagen. Die später zu besprechenden Resultate aus den mit Haloidverbindungen angestellten Messungen deuten als eine Möglichkeit darauf hin, dass der Werth von  $\text{CH}_2$  mit wachsender Anzahl kleiner werden könnte. Betrachten wir zuerst die Alkohole, so erhalten wir aus ihnen die folgenden Werthe für  $\text{CH}_2$ :

		$\text{CH}_2$		$\text{CH}_2$
Heptylalkohol	1288	$2 \times 164$	Propylalkohol	639
Amylalkohol	961		Isopropylalkohol	167
Isobutylalkohol	806		Aethylalkohol	166
			Methylalkohol	166

Aus den Säuren ergibt sich:

		CH <sub>2</sub>			CH <sub>2</sub>
Capronsäure	1081	157	Propionsäure	591	169
Isovaleriansäure	924		Essigsäure	437	154
Buttersäure	760		Ameisensäure	275	162
Isobuttersäure		164			

In der gleichen Weise erhält man aus den

Aldehyden	$\text{CH}_2 = 157, 167, 166;$
Ethern	$\text{CH}_2 = 162, 143, 177, 171, 168, 157;$
Chloriden	$\text{CH}_2 = 168, 151;$
Bromiden	$\text{CH}_2 = 169, 178, 157;$
Jodiden	$\text{CH}_2 = 166, 147;$
Sulfiden	$\text{CH}_2 = 164, 159;$
Propylenbromid - Aethylenbromid	$\text{CH}_2 = 159.$

Der kleinste Werth ist 143, der grösste 178. Der Unterschied zwischen diesen Zahlen ist nicht unbedeutend; doch

ist er nicht grösser, als nach den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zu erwarten ist, um so mehr, als der Werth für  $\text{CH}_2$  meist eine kleine Grösse ist, die als Differenz zweier relativ grosser Werthe sich ergibt. Berechnet man aus den einzelnen Reihen den Werth mittelst der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man als wahrscheinlichste Werthe folgende Zahlen, deren Uebereinstimmung wohl als eine befriedigende bezeichnet werden kann.

Alkohole	Aldehyde	Säuren, Ester	Chloride	Bromide	Jodide
163,1	163,7	163,5	159,1	169,4	156,4
	Sulfide	Propylenbromid	Aethylenbromid		
	161,5		159.		

Die ersten drei Werthe, die aus längeren Reihen berechnet sind, sind fast identisch. Die folgenden sind aber alle aus sehr kurzen Reihen berechnet und stimmen deshalb nicht so gut. Ihr Mittel 161 weicht aber von den ersten sehr wenig ab. Es ist wohl deshalb vollkommen berechtigt, hieraus zu schliessen, dass, soweit man aus den vorliegenden Beobachtungen ersehen kann, der magnetische Werth von  $\text{CH}_2$  constant ist. Damit soll nicht ausgeschlossen sein, dass derselbe sich nicht ein wenig mit der Natur der übrigen Bestandtheile der Verbindung, bez. der Anzahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen ändern könnte.

Nimmt man aus den obigen Zahlen das Mittel, indem man jeder Zahl einen Werth beilegt, der der Anzahl Beobachtungen, aus denen sie berechnet ist, entspricht, so erhält man als endliches Resultat:

$$\text{CH}_2 = 163,2.$$

### 3. Der Atommagnetismus des Sauerstoffes; doppelte Bindung.

Im weiteren liegt die Frage nahe: Haben auch die einzelnen Elemente constante magnetische Werthe, und lassen sich diese Werthe, die ich im Folgenden als die Atommagnetismen bezeichnen werde, aus den Beobachtungen berechnen? Oder, hat die Art der Bindung einen Einfluss auf denselben?

Ich werde dies mit einigen Beispielen erläutern. Das Moleculargewicht des Paraldehyds ist das Dreifache von dem

des Acetaldehyds. Hätten in diesen zwei Verbindungen die entsprechenden Elemente denselben Werth, so müsste auch der Paraldehyd den dreifachen Molecularmagnetismus von dem des gewöhnlichen Aldehyds besitzen. Dies ist aber nicht der Fall. Für Aldehyd ist gefunden  $\mu = 307$ ; das Dreifache hiervon ist 921; für Paraldehyd gilt aber 1198.

Wenn man von Methylalkohol das  $\text{CH}_2$  wegnimmt, so bleibt  $\text{H}_2\text{O}$  zurück. Nun ist für:

$$\begin{array}{r} \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2 = \text{H}_2\text{O} \\ \mu = 307 \quad - \quad 163 = 144. \end{array}$$

Für Wasser ist aber direct 180 gefunden. Entweder muss also das erste  $\text{CH}_2$  der Alkoholformel einen anderen Werth haben als alle folgenden, oder, was wohl wahrscheinlicher ist, der Werth von H oder O oder von beiden ist ein anderer in Kohlenstoffverbindungen als im Wasser.

Wenn man einen Alkohol von dem nächst höheren Aldehyd subtrahirt, erhält man für Kohlenstoff ungefähr den Werth Null; z. B.:

Valeraldehyd  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} - 799$ , Isobutylalkohol  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} - 800$ ,  $\text{C} = -1$ .

Danach sollte der Molecularmagnetismus von dem Kohlenstoffgehalt unabhängig sein. Nun unterscheidet sich das Methylhexylketon  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  von den beiden vorigen nur um C; es hat aber nicht denselben Molecularmagnetismus, sondern derselbe ist gleich 848. Demnach ist der Atomagnetismus in den verschiedenen Verbindungen veränderlich.

Wenn nun auch die vorliegenden Beobachtungen noch nicht genügen, um die Atomagnetismen für einzelne Elemente zu berechnen, so kann dies doch unter gewissen Voraussetzungen geschehen.

Halten wir uns zuerst an die Verbindungen, die nur C, O und H enthalten, also 1) die Alkohole, 2) die Aldehyde und 3) die Säuren und Ester. Aus den Beobachtungen kennen wir den Molecularmagnetismus für jede dieser Gruppen und dazu noch den Werth von  $\text{CH}_2$ . Wir haben also vier Gleichungen und können vier unbekannte Grössen bestimmen. Machen wir jetzt die Voraussetzung, dass in diesen Verbindungen alle C und H gleichwerthig sind, dass aber das einfach gebundene Sauerstoffatom O' von dem zweifach gebundenen

O'' verschieden ist, so können die Alkohole nach dem Schema  $n(\text{CH}_2)\text{HO}'$ , die Aldehyde  $n(\text{CH}_2)\text{O}''$  und die Säuren und Ester  $n(\text{CH}_2)\text{O}'\text{O}''$  geschrieben werden. Dann kann man aus den Aldehyden durch Subtraction der betreffenden Anzahl  $\text{CH}_2$  den Werth von O'' direct bestimmen. In dieser Weise findet man:

$$\begin{array}{r} \text{Aldehyd.} \\ \text{C}_3\text{H}_4\text{O}'' - \text{C}_2\text{H}_4 = \text{O}'' \\ 307 \quad - \quad 326 = -19 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Aceton.} \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{O}'' - \text{C}_2\text{H}_6 = \text{O}'' \\ 473 \quad - \quad 490 = -17 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Isobutyraldehyd.} \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{O}'' - \text{C}_3\text{H}_8 = \text{O}'' \\ 640 \quad - \quad 653 = -13 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Valeraldehyd.} \\ \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}'' - \text{C}_4\text{H}_{10} = \text{O}'' \\ 797 \quad - \quad 816 = -21. \end{array}$$

Bei der früher erwähnten Berechnung von  $\text{CH}_2$  erhält man gleichzeitig als den wahrscheinlichsten Werth:

$$\text{O}'' = -17,0.$$

Das Zeichen — gibt an, dass der doppelt gebundene Sauerstoff paramagnetisch ist.

In ganz ähnlicher Weise findet man aus den Säuren und Estern den Gesamtwert von O'O''; z. B.:

$$\begin{array}{r} \text{Ameisensäure.} \\ \text{CH}_3\text{O}'\text{O}'' - \text{CH}_3 = \text{O}'\text{O}'' \\ 275 \quad - \quad 163 = 112 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Essigsäure.} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{O}'\text{O}'' - \text{C}_2\text{H}_4 = \text{O}'\text{O}'' \\ 437 \quad - \quad 326 = 111 \end{array}$$

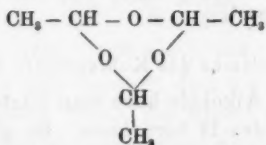
$$\begin{array}{r} \text{Propionsäure.} \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{O}'\text{O}'' - \text{C}_3\text{H}_6 = \text{O}'\text{O}'' \\ 591 \quad - \quad 490 = 101 \quad \text{u. s. w.} \end{array}$$

Als wahrscheinlicher Werth ergibt sich:

$$\begin{array}{r} \text{O}'\text{O}'' = 112,0, \\ \text{früher haben wir:} \quad \text{O}'' = -17,0, \\ \text{also:} \quad \text{O}' = 129,0. \end{array}$$

Der Unterschied in dem Atommagnetismus des einfach und doppelt gebundenen Sauerstoffes ist ziemlich gross, und was am meisten auffällt, ist, dass O' diamagnetisch, während das freie O stark paramagnetisch ist. Diesen grossen Unterschied könnte man benutzen, um die Bindungsweise des Sauerstoffes in Körpern, in denen sie noch nicht bekannt ist, zu bestimmen — immer unter der Voraussetzung, dass die hier gefundenen Werthe für den betreffenden Körper Gültigkeit haben. Es ist in dieser Beziehung interessant,

den Paraldehyd zu untersuchen. Nach Kekulé und Zincke soll seine Constitution die folgende sein:



Die doppelte Bindung des Sauerstoffes im gewöhnlichen Aldehyd ist also verschwunden und durch drei einfache Bindungen ersetzt. Es lässt sich indess noch eine zweite Formel mit zwei einfachen und einer doppelten Bindung construiren. Welche von diesen Formeln man auch wählen mag, keinesfalls kann der Molecularmagnetismus des Paraldehyds das Dreifache von dem des gewöhnlichen Aldehyds werden, was ja auch mit meinen Messungen stimmt. Um zwischen den möglichen Formeln zu entscheiden, wollen wir den Molecularmagnetismus des Paraldehyds unter beiden Annahmen berechnen. Mit drei einfachen Bindungen ergibt sich:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_6\text{H}_{12} + 3\text{O}' & = & \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 \\
 979 + 387 & = & 1366.
 \end{array}$$

Mit zwei einfachen und einer doppelten Bindung:

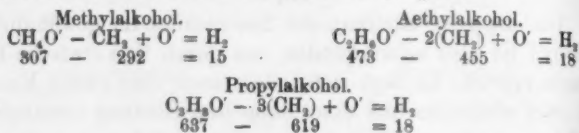
$$\begin{array}{rcl}
 \text{C}_6\text{H}_{12} + 2\text{O}' + \text{O}'' & = & \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{O}'' \\
 979 + 258 - 17 & = & 1220.
 \end{array}$$

Der gefundene Werth ist 1198, was ganz gut mit der letzten Zahl, mit der ersten gar nicht stimmt. Es scheint also aus meinen Versuchen hervorzugehen, dass die jetzt allgemein angenommene Kekulé'sche Formel nicht die richtige sei. Es ist interessant, dieses Resultat mit dem zu vergleichen, zu welchem Hr. Brühl bei seinen optischen Untersuchungen gekommen ist. Er berechnet ebenfalls die Atomrefractionen der Elemente C, H, O' und O'' und hat dabei denselben Weg eingeschlagen und ähnliche Gesetze für die Alkohole, Aldehyde, Säuren und Ester gefunden, wie ich für die Atommagnetismen. Auch er findet, dass O'' von O' verschieden ist. Aus seinen Werthen geht aber hervor, dass die Kekulé'sche Formel für Paraldehyd richtig ist. Indess kann man nicht sicher sein, dass die berechneten Werthe

für O' und O'' für Paraldehyd gültig sind, in welchem nach Kekulé ringförmige Bindung mit drei gleichartigen Sauerstoffatomen vorkommt.

#### 4. Der Atommagnetismus des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Mit Hülfe der Alkohole kann man jetzt den Atommagnetismus des C und des H berechnen. So gibt:



In der erwähnten Art erhält man als wahrscheinlichsten Werth:  $\text{H} = 9,0$

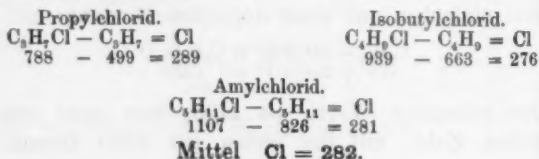
früher ist gefunden:  $\text{CH}_2 = 163,2$ ,

hieraus:  $\text{C} = 145,2$ .

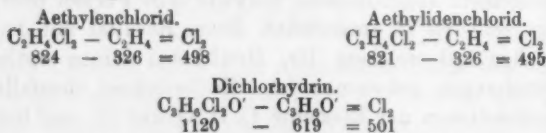
Dieser Werth gilt für den einfach gebundenen Kohlenstoff C.

#### 5. Der Atommagnetismus der Halogene und des Schwefels.

Chlor. Ich fange mit den Verbindungen an, die nur ein Atom Cl enthalten:



Verbindungen mit 2Cl:



Mittel  $\text{Cl}_2 = 498 = 2 \times 249$ .

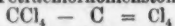
Verbindungen mit 3Cl:



Mittel  $\text{Cl}_3 = 655 = 3 \times 218$ .

## Verbindungen mit 4Cl:

Tetrachlorkohlenstoff.



$$921 - 145 = 774$$

also:

$$\text{Cl}_4 = 776 = 4 \times 194.$$

Hieraus geht also hervor, dass der Atommagnetismus des Cl mit wachsender Anzahl der Atome sich bedeutend vermindert. Eine Zusammenstellung der gefundenen Werthe gibt:

$$\text{Cl}_1 = 282, \text{Cl}_{II} = 249, \text{Cl}_{III} = 218, \text{Cl}_{IV} = 194.$$

Aus der ziemlich guten Uebereinstimmung der einzelnen Beobachtungen darf man nicht auf eine entsprechende Genauigkeit der oben angeführten Zahlen schliessen. Denn erstens ist die Zahl der untersuchten Körper sehr klein, und die Uebereinstimmung kann eine Zufälligkeit sein; und demnächst sind die Bestimmungen in sehr indirecter Weise vorgenommen, indem die Bestimmungen von O', O'', C' und H vorausgehen müssen. Diese Bemerkung gilt in demselben Grade für die Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen.

Brom. Von Bromverbindungen mit 1 Atom Brom habe ich Aethylbromid, Propylbromid, Isopropylbromid, Isobutylbromid und Amylbromid, mit 2 Br Aethylenbromid und Propylenbromid, mit 3 Br Bromoform bestimmt. Die Beobachtungen geben folgende Werthe:

$$\text{Br}_1 = 413, \text{Br}_{II} = 374, \text{Br}_{III} = 334.$$

Jod. Aus Methyljod, Aethyljodid, Propyljodid und Propylenjodid ergibt sich:  $\text{J}_1 = 642, \text{J}_{II} = 577.$

Schwefel. Die untersuchten Schwefelverbindungen sind Methylsulfid, Aethylsulfid, Propylsulfid und Schwefelkohlenstoff. Diese geben:  $\text{S}_1 = 284, \text{S}_{II} = 224.$

Bei Schwefelkohlenstoff ist aber zu berücksichtigen, dass der Schwefel mit seinen beiden Verbindungseinheiten an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist. Für Sauerstoff habe ich früher gezeigt, dass eine derartige doppelte Bindung eine bedeutende Verminderung des Diamagnetismus hervorbringt. Was die Verminderung im Atommagnetismus des Schwefels bewirkt hat, ob die doppelte Bindung oder das Vorkommen von zwei Atomen oder beide Umstände in Vereinigung kann folglich nicht entschieden werden.

## 6. Doppelt gebundener Kohlenstoff.

Es ist nach dem Vorhergehenden zu erwarten, dass die sogenannten ungesättigten Verbindungen, in welchem die Kohlenstoffatome mit zwei oder mehreren Verbindungseinheiten aneinander gebunden sind, einen geringeren Molecularmagnetismus wie die gesättigten zeigen werden. Dies ist in der That auch der Fall, wie die folgenden Berechnungen zeigen.

$$\begin{array}{l} \text{Allylchlorid.} \\ \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} - \text{CH}_3\text{Cl} = 2\text{C}'' \\ 662 - 412 = 190 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Allylacetat.} \\ \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 = 2\text{C}'' \\ 802 - 620 = 182 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Diallyl.} \\ \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{C}_2\text{H}_{10} = 4\text{C}'' \\ 793 - 380 = 413 = 2 \times 207. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Allylbromid.} \\ \text{C}_3\text{H}_5\text{Br} - \text{CH}_3\text{Br} = 2\text{C}'' \\ 800 - 600 = 200 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Mesityloxyd.} \\ \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} - \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} = 2\text{C}'' \\ 848 - 654 = 194 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Caprylen.} \\ \text{C}_8\text{H}_{16} - \text{C}_6\text{H}_{16} = 2\text{C}'' \\ 1222 - 1015 = 207. \end{array}$$

Als Mittel findet man:  $\text{C}'' = 98$ ,

während früher:  $\text{C}' = 145,2$  gefunden ist.

Die doppelte Bindung bringt also beim Kohlenstoff wie früher beim Sauerstoff eine Verminderung des Atommag-netismus hervor. Wenn wir auch wohl annehmen dürfen, dass zwei aneinander gebundene Kohlenstoffe in gleicher Weise durch die Bindung beeinflusst werden, und so der Atommagnetismus eines jeden die Hälfte von dem beider zusammen ist, so lässt sich dies für den an Kohlenstoff doppelt gebundenen Sauerstoff nicht behaupten. Die früher gefundene Zahl für den Atommagnetismus derselben +17 ist aber unter der Voraussetzung berechnet, dass das betreffende Kohlenstoffatom seinen Werth unverändert beibehält, was nicht richtig ist; somit ist obiger Werth nicht zuverlässig.

Ein von den übrigen Körpern ganz abweichendes Verhalten zeigt das Kohlenstoffdichlorid. Es ist gefunden:

$$\begin{array}{l} \text{Kohlenstoffdichlorid.} \\ \text{C}_2\text{Cl}_4 - \text{Cl}_4 = 2\text{C}'' \\ 1123 - 776 = 347. \end{array}$$

Leider war es mir nicht möglich, Körper mit dreifacher Kohlenstoffbindung zu untersuchen. Dagegen habe ich für Brombenzol erhalten:

$$\begin{array}{l} \text{Brombenzol.} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} - \text{H}_5\text{Br} = 6\text{C}'' \\ 1081 - 455 = 625 = 6 \times 104, \end{array}$$



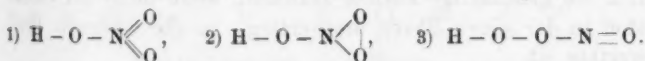
was ungefähr 6 Proc. höher ist, als das Mittel der früher gefundenen Zahlen; diese Abweichung hat aber keine wesentliche Bedeutung, denn unter den früher gefundenen Einzelwerthen kommt zweimal 103,5 vor; und jedenfalls ist der Unterschied von dem einfach gebundenen Kohlenstoff, 145, so gross, dass die Bedeutung der gefundenen Zahlen nicht zweifelhaft sein kann. Darf man also die früher gefundenen Werthe auf den aromatischen Körper ausdehnen, so spricht meine Beobachtung entschieden für drei doppelte Bindungen im Brombenzol.

#### 7. Der Atommagnetismus des Stickstoffes.

Ich habe zwei stickstoffhaltige Körper, das Amylnitrit und das Amylnitrat untersucht; indess kann man aus den Resultaten den Atommagnetismus noch nicht bestimmen. Schreiben wir die Constitutionsformel des Amylnitrits  $C_5H_{11}-O-N=O$ , so kann der Atommagnetismus des N hieraus direct berechnet werden, wenn man voraussetzt, dass der an Stickstoff gebundene Sauerstoff denselben Werth hat, wie der an Kohlenstoff und Wasserstoff gebundene. Dies ist jedenfalls für den doppelt gebundenen Sauerstoff ziemlich zweifelhaft. Man findet dann:

$$\text{Amylnitrit. } \begin{array}{r} C_5H_{11}NO'O'' \\ 1001 \end{array} - \begin{array}{r} C_5H_{11}O'O'' \\ 937 \end{array} = N \\ \phantom{\text{Amylnitrit. }} \phantom{1001} \phantom{937} = 64.$$

Will man in derselben Weise den Stickstoff mit Hülfe des Nitrats bestimmen, so tritt die Schwierigkeit hinzu, dass man über die Constitution der Salpetersäure sehr unsicher ist. Man könnte ihr verschiedene Formeln beilegen:



Die zwei letzten Formeln stimmten mit der Nitritformel darin überein, dass der Stickstoff dreiwertig ist; in der ersten ist er aber fünfwerthig. Durch Einsetzen der bekannten Werthe findet man:

$$\text{aus 1) } \overset{\text{V}}{\text{N}} = 229, \quad \text{aus 2) } \overset{\text{III}}{\text{N}} = -63, \quad \text{aus 3) } \overset{\text{III}}{\text{N}} = 83.$$

Von den ersten dieser Werthe kann nichts gesagt werden, da  $\overset{\text{V}}{\text{N}}$  sehr wohl von  $\overset{\text{III}}{\text{N}}$  verschieden sein kann. Die

zweite Zahl steht mit der aus dem Nitrit gefundenen in directem Widerspruche. Der dritte Werth kann möglicher Weise brauchbar sein. Er weicht freilich von dem aus dem Nitrit gefundenen bedeutend ab; dies ist aber leicht erklärlich, denn beide Zahlen machen nur 6—8 Proc. von den bei den Beobachtungen gefundenen Werthen aus. Nimmt man das Mittel aus beiden, so bekommt man folgende gefundenen und berechneten Werthe:

$C_5H_{11}NO_2$	gef. 1001	ber. 1011,	$C_5H_{11}NO_2$	gef. 1150	ber. 1140,
-----------------	--------------	---------------	-----------------	--------------	---------------

die um 1 Proc. voneinander abweichen. Es ist also eine Möglichkeit vorhanden, dass dem dreiwerthigen Stickstoff ein Atommagnetismus von ungefähr 74 zukommt, und dass die Formel der Salpetersäure:  $H-O-O-N=O$  zu schreiben wäre, wenn man die der salpetrigen Säure:  $H-O-N=O$  schreibt. Der Unterschied beider Formeln ist nur ein O, und der Molecularmagnetismus des Nitrits sollte deshalb um 129 statt, wie gefunden, um 149 kleiner als der des Nitrats sein. Man kann selbstverständlich drei Formeln für die salpetrige Säure construiren, die den drei für die Salpetersäure angegebenen entsprechen und sich nur um ein O von ihnen unterscheiden. In magnetischer Beziehung sind alle drei Formeln vorläufig gleich gut, führen aber zu drei verschiedenen Werthen für den Stickstoff. Kann für die eine der Säuren eine Formel endgültig festgestellt werden, so kann von den bisher gemachten magnetischen Messungen der Schluss gezogen werden, dass der anderen Säure wahrscheinlich die gleichartige Formel zukommt, wenn nicht der Stickstoff in der einen Säure dreiwerthig, in der anderen fünfwerthig ist.

#### 8. Berechnung der Atommagnetismen unter anderen Voraussetzungen.

Ich habe im Vorhergehenden die Atommagnetismen mehrerer Elemente bestimmt. Mit Hülfe der so erhaltenen Werthe sind die in der Columnne „ $\mu$  berechnet“ angegebenen Zahlen der Tabelle auf p. 205 berechnet worden. In der letzten Columnne sind die Differenzen  $\Delta$  der berechneten und beobachteten Werthe angeführt. Wie man sieht, ist die

Uebereinstimmung im allgemeinen eine befriedigende; nur selten weichen die Werthe um mehr als 1 Proc. voneinander ab. Aber es muss immer daran erinnert werden, dass sie unter bestimmten Voraussetzungen berechnet sind und also nur eine relative Gültigkeit besitzen. Sie können folglich nicht als endgültige Werthe der Atommagnetismen betrachtet werden; sie sind Grössen, mit deren Hülfe man den Molecularmagnetismus einer gewissen Reihe organischer Körper aus ihrer chemischen Zusammensetzung berechnen kann. Ob diese Grössen auch für andere organische Verbindungen dieselbe Bedeutung haben, kann erst durch weitere Beobachtungen aufgeklärt werden.

Bei der Berechnung der Atommagnetismen wurde vorausgesetzt, dass die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den Alkoholen, Aldehyden, Säuren und Estern alle denselben Werth hatten, dass dagegen der doppelt gebundene Sauerstoff vom einfach gebundenen verschieden sei. Man könnte auch andere Voraussetzungen machen. So liegt es nahe, dem Kohlenstoffatom den Werth Null zu ertheilen. Wie schon früher bemerkt, findet man diesen Werth, wenn man einen Alkohol von dem nächst höheren Aldehyd subtrahirt. Bei dieser Subtraction ist aber stillschweigend vorausgesetzt, dass der Sauerstoff im Alkohol und im Aldehyd gleichwerthig ist. Man kann dann für das Säurehydroxyl einen anderen Werth annehmen wie für das Alkoholhydroxyl. Führt man die Rechnungen unter dieser Voraussetzung durch, so findet man:

C'	H	O'	O'	O''	Cl	Br	J	S
0	81,4	-16 <sup>1)</sup>	128 <sup>2)</sup>	-16	210	339	569	138.

1) in Alkoholen, 2) in Säuren.

Für Cl, Br und J findet man ebenso wie früher die Werthe mit wachsender Atomzahl abnehmend. Mit diesen Zahlen können die Molecularmagnetismen derjenigen Körper, aus denen sie abgeleitet sind, natürlich ebenso gut berechnet werden, wie mit den früher gefundenen. Aber abgesehen davon, dass die für Sauerstoff gefundenen Werthe ungereimt scheinen müssen, verlieren diese Zahlen ihre Gültigkeit für mehrere der untersuchten Körper. Schon Essigsäureanhydrid

lässt sich nicht mehr berechnen, und versucht man, den Werth des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zu bestimmen, so kommt man zu sehr widersprechenden Resultaten. In der ersten Reihe dieser Versuche von Hrn. Wleügel und mir<sup>1)</sup> kommen weder Aldehyde, noch Säuren vor. Wir hatten folglich damals nicht so viele Anhaltspunkte für die Berechnungen und mussten uns mehr auf dem Wege der Hypothesen bewegen. Die von mir damals gemachte Hypothese fällt im wesentlichen mit der eben angegebenen Voraussetzung zusammen. Auch dann wurde  $C = 0$  gesetzt und für H der Werth 80,8 statt jetzt 81,6 gefunden. Weiter wurde der Satz ausgesprochen, dass in diesen Verbindungen HO, J, Br und S denselben specifischen Magnetismus besitzen, dessen Mittelwerth 4,43 wäre. In der That berechnen sich aus den Zahlen auf der vorigen Seite für den specifischen Magnetismus folgende Werthe:

$$HO = 3,8, \quad Br = 4,2, \quad J = 4,5, \quad S = 4,3.$$

Da die letzte Hypothese wohl zu verwerfen ist, fällt dieser Satz von selbst weg.

#### 10. Zusammenstellung der Resultate.

Ehe ich zu der endlichen Zusammenstellung der Resultate schreite, könnte es vielleicht interessant sein, die von mir gefundenen Zahlenwerthe mit den von anderen früher gefundenen zu vergleichen. Dies lässt sich nur für eine sehr beschränkte Anzahl von Körpern thun, und, wie man aus der unten angeführten Tabelle sehen wird, ist die Uebereinstimmung nicht sehr gross.

	Faraday	Plücker	E. Becquerel	H. Becquerel
Wasser . . . .	10,00	10,00	10,00	10,00
Alkohol . . . .	7,87	9,3	8,15	8,06
Aether . . . .	7,53	9,3	"	"
Schwefelkohlenstoff	10,32	12,9	13,3	10,7
	Schumeister	Eaton	Henrichsen	
Wasser . . . .	10,00	10,00	10,00	
Alkohol . . . .	9,18	6,38	8,11	
Aether . . . .	6,40	7,09	7,94	
Schwefelkohlenstoff	8,63	9,15	9,84	

Diese Zahlen gelten für gleich grosse Volumina. Bei den Zahlen des Hrn. Schumeister ist indess zu bemerken,

1) Wleügel u. Henrichsen, Wied. Ann. 22. p. 121. 1884.

dass er Werthe findet, die in bedeutendem Grade von der magnetisirenden Kraft abhängen. Die oben angeführte Reihe ist willkürlich unter drei Reihen für drei verschiedene Kräfte gewählt. Die an einigen Stellen ziemlich grossen Abweichungen zwischen obigen Zahlen haben wohl zum Theil ihren Grund darin, dass die angewandten Substanzen nicht hinlänglich rein gewesen sind.

Ich stelle jetzt die Resultate meiner Beobachtungen in gedrängter Form zusammen.

1) Alle bis jetzt untersuchten Körper sind diamagnetisch.  
 2) Für jedes  $\text{CH}_2$ , das in die Formel eines Körpers eingeführt wird, steigt der Molecularmagnetismus um einen Werth, der im Mittel gleich 163,2 gefunden ist, wenn man den Molecularmagnetismus des Wassers gleich 10 setzt.

3) Die Molecularmagnetismen isomerer und metamerer Körper sind gleich, wenn die Art der Bindung in den betreffenden Körpern dieselbe ist.

4) Dagegen hängt der Molecularmagnetismus von der Bindungsweise der Atome ab. Eine doppelte Bindung scheint den Molecularmagnetismus zu vermindern.

5) Der specifische Magnetismus ist für primäre und normale Verbindungen grösser als für secundäre und Isoverbindungen; ebenso ist er für Säuren grösser als für die isomeren Ester.

6) Unter gewissen Voraussetzungen können die Atom-magnetismen der einzelnen Elemente aus den vorliegenden Beobachtungen berechnet werden. Die von mir gefundenen Werthe sind:

H	O'	O''	C'	C''	Cl	Cl'	Cl''	Cl'''	Br	Br'	Br''	J	J'	S
9,0	129,0	17,0	145,2	98	282	249	218	194	413	374	334	642	577	284

7) Die Atom-magnetismen der Halogene nehmen mit wachsender Anzahl der Atome ab.

Zuletzt sei es mir erlaubt, meinem Freunde, Hrn. Dr. Wleügel, für die Bereitwilligkeit, mit der er mir immer mit Rath und That zur Seite gestanden hat, wenn meine chemischen Kenntnisse nicht zureichten, hier meinen besten Dank auszusprechen.

Phys. Laborat. der Univ. Kristiania, im Febr. 1888.

### XIII. *Versuch einer mathematischen Theorie der Gasentladungen; von A. Foepl.*

Im luftförmigen Aggregatzustande zeichnet sich das physikalische Verhalten der Körper im allgemeinen durch besonders einfache und unserer Erkenntniss relativ leicht zugängliche Gesetze aus.

Man wird es daher als auffällig bezeichnen dürfen, dass das Gesetz, welches die Leitung der Electricität in den verdünnten Gasen regiert, bisher auch nicht annähernd mit derselben Schärfe ermittelt wurde, die dem Ohm'schen Gesetze für die Electricitätsleitung in den Metallen und Electrolyten zukommt.

Allerdings liegt neben eingehenden Detailstudien der bei den Gasentladungen auftretenden Phänomene auch eine Anzahl schöner Versuche vor, welche sich auf die quantitativen Verhältnisse des Entladungsstromes beziehen und die nächste Grundlage für die Ableitung eines dem Ohm'schen analogen Stromgesetzes zu bilden vermögen. Unter den neueren Arbeiten dürften in dieser Hinsicht namentlich die Untersuchungen von Hittorf, E. Wiedemann und Hertz zu beachten sein.

Bisher ist es indessen noch nicht gelungen, aus diesen an sich sehr werthvollen Feststellungen ein fundamentales Gesetz für die electrischen Ströme in den verdünnten Gasen abzuleiten. Nur das eine scheint festzustehen, dass weder das Ohm'sche Gesetz selbst, noch eine Modification desselben jene Erscheinungen befriedigend darzustellen vermag.

Es schien mir, dass es für die Erreichung jenes Zieles förderlich sein würde, die Sache einmal von der anderen Seite anzufassen und zu untersuchen, zu welchen Consequenzen man gelangt, wenn man sich einerseits auf die kinetische Theorie der Gase und andererseits auf die Electrostatik stützt. Allerdings begegnet man dabei der Schwierigkeit, dass keine jener Disciplinen Auskunft darüber geben kann, wie sich zwei electrisirte Molecule beim Zusammenstosse verhalten. Wenn man indessen alle a priori möglich erscheinenden Fälle aufzählt und die aus ihnen fließenden Folge-

rungen mit den vorliegenden Erfahrungen vergleicht, wird es möglich sein, zu sicheren Schlüssen zu gelangen.

In dieser Absicht habe ich den Versuch unternommen, jenen Weg einzuschlagen, und bitte, die hierbei erlangten, wie mir scheint, nicht unerheblichen Resultate hier kurz mittheilen zu dürfen.

In erster Linie ging ich von der Betrachtung des continuirlichen Stromes aus. Man hat lange daran gezweifelt, ob eine continuirliche Strömung im Gase möglich sei. Besonders von Hrn. E. Wiedemann wurden gegen diese Annahme gewichtige Gründe vorgebracht. Durch die eingehende Beweisführung des Hrn. H. Hertz scheint es indessen sicher festgestellt zu sein, dass bei hinreichender Electricitätszufuhr eine continuirliche Strömung im Gase zu Stande kommt.

Ausser den von anderen Beobachtern erhaltenen und allgemein bekannten Versuchsergebnissen liess ich mich bei dieser Untersuchung namentlich auch durch diejenigen leiten, welche ich selbst erhielt und vor kurzem veröffentlichte.<sup>1)</sup> Dieselben gipfeln in dem Nachweise, dass man durch relativ beträchtliche electromotorische Kräfte auf dem Wege der Volta- oder Magnetinduction in einem durch ein verdünntes Gas gebildeten geschlossenen Kreise keine merklichen Ströme erhält. Wenn man vielleicht auch entgegenhalten könnte, dass in den von mir untersuchten Fällen die Ströme zu klein gewesen wären, um sich bemerklich zu machen, so glaubte ich doch, meine Erfahrungen hier zu der Annahme erweitern zu sollen, dass auf die bezeichnete Weise Ströme überhaupt nicht zu Stande gebracht werden könnten.

Unter diesem Gesichtspunkte schränkt sich die Zahl der a priori hinsichtlich des Mechanismus der Gasentladungen ins Auge zu fassenden Möglichkeiten wesentlich ein.

1) A. Foepl, Wied. Ann. 33. p. 492. 1888. Leider ist es mir entgangen, dass Hr. Hittorf (Wied. Ann. 24. p. 138) schon vor längerer Zeit den gleichen Gedankengang verfolgte und bei Verwendung des Entladungsschlages einer Leydener Flasche positive Ergebnisse erhielt. In der oben stehenden Abhandlung konnte ich mich darauf nicht mehr beziehen, weil dieselbe bereits gedruckt war, als ich durch Hrn. Hertz freundlichst hierauf aufmerksam gemacht wurde.



Soweit ich sehe, werden in erster Linie die folgenden fünf möglichen Fälle zu unterscheiden sein:

I. Auf die den Electroden benachbarten Molecüle tritt freie Electricität von diesen über. Die Bewegungen der geladenen Molecüle werden durch das Potentialgefälle gerichtet. Sie übertragen bei den Zusammenstößen ihre Ladungen ganz oder theilweise auf andere.

II. Der Vorgang findet ähnlich wie sub I statt, jedoch mit dem Unterschiede, dass ein Electricitätsübergang nur in der unmittelbaren Nachbarschaft der Electroden infolge der dort modificirten Umstände, nicht aber im freien Gasraume möglich ist.

III. Die Aetherhüllen der einzelnen Molecüle werden durch das bestehende Potentialgefälle deformirt; infolge davon tritt bei den wechselseitigen Zusammenstößen Aether zwischen den Molecülen über. Diese Aetherübergänge stellen den electrischen Strom dar.

IV. Die Gase leiten electrolytisch. Die Molecüle zerfallen, und die entstehenden Ionen sind eo ipso von electrischer Polarität.

V. Der extramoleculare Aether ist das Substrat des Stromes. Das Vacuum leitet den Strom.

Ausser diesen fünf einfachen Fällen sind dann noch diejenigen zu beachten, welche durch eine Combination mehrerer derselben miteinander entstehen.

Die Annahmen I und II sind wohl von allen zuerst ins Auge gefasst worden; sie entsprechen unseren sonstigen Vorstellungen am besten. Freilich schien es, als wenn sie durch die besonders von Hrn. E. Goldstein<sup>1)</sup> vorgebrachten Einwände endgültig widerlegt wären. Es ist als das wichtigste Resultat der vorliegenden Arbeit anzusehen, dass diese Einwände sich als hinfällig erwiesen. Dasselbe Resultat kommt auch der Annahme IV zu statten, gegen welche sich die gleichen Bedenken richteten.

Die Annahme III liegt der von Hrn. E. Wiedemann<sup>2)</sup>

1) E. Goldstein, *Electrische Abstossung*. Berlin 1880.

2) E. Wiedemann, *Wied. Ann.* 10. p. 202. 1880; 20. p. 778. 1883.



gegebenen Theorie zu Grunde; IV tritt in den Arbeiten der Herren Schuster<sup>1)</sup> und Arrhenius<sup>2)</sup> auf, und V entspricht der Aethertheorie des Hrn. Edlund.

Mit meinen Versuchsergebnissen und der Annahme, dass denselben allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben sei, treten in unmittelbarem Widerspruch die Fälle III und V. Ohne Zweifel müsste man auf Grund dieser Anschauungen schliessen, dass durch Induction in einem Gas-, resp. Vacuumstromkreise Ströme erregt werden könnten. Bringt man nämlich die Thatsache, dass Magnete und Gasströme sich gegenseitig ablenken, in Verbindung mit der von Hrn. H. v. Helmholtz<sup>3)</sup> gegebenen Ableitung für die electromotorische Kraft der Induction, so folgt, dass das Princip der Erhaltung der Kraft im vorliegenden Falle das Auftreten einer inducirten Kraft fordert.

Auch gegen die Hypothese IV erheben sich auf Grund meiner Resultate Bedenken, oder sie schränken sie wenigstens dahin ein, dass nur im Bereiche der Electroden eine primäre Zersetzung der Molecüle möglich sei. Da ich nun dem Plane meiner Untersuchung gemäss nur die Strombildung in dem freien Gasraume betrachten kann, die Vorgänge an den Electroden aber ausschliessen muss, bedarf infolge dieser Einschränkung die Annahme IV hier keiner besonderen Behandlung. Denn es ist leicht ersichtlich, dass ein blosser Austausch bei dem Zusammenstoss der Atome mit den nicht zersetzten Molecülen keine Aenderung bewirkt. Wenn demnach eine primäre Zersetzung im freien Gasraume durch das bestehende Potentialgefäll nicht als möglich zu erachten ist, so fällt wenigstens in den Grundzügen und hinsichtlich der Behandlung, welche ihnen hier zu Theil werden soll, die Annahme IV mit II zusammen.

Aus diesen Erörterungen geht hervor, dass ich mich hier damit begnügen kann, die Fälle I und II näher zu be-

1) A. Schuster, Proc. of the Roy. Soc. 37. p. 317. 1884; 42. p. 371. 1887.

2) Arrhenius, Wied. Ann. 32. p. 545. 1887.

3) H. v. Helmholtz, Gesammelte Abhandl. 1. p. 62. 1882.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXIV.

trachten. Dass übrigens die für den Strom im freien Gasraume abzuleitenden Gesetze der experimentellen Prüfung zugänglich sein werden, obschon bisher nur durch Vermittelung von Electroden electriche Strömungen durch Entladungsröhren geleitet werden konnten, ist unmittelbar ersichtlich. Man hat zu diesem Zwecke nur die Erscheinungen in verschieden langen Röhren unter homologen Bedingungen zu vergleichen, wie es von Hittorf längst geschehen ist.

#### a. Verfolgung der Hypothese I.

Man weiss, dass in einem Gase auch bei den in den Entladungsröhren gewöhnlich angewendeten hohen Verdünnungen die Zahl der Zusammenstösse, welchen ein Molecül in der Secunde unterliegt, eine sehr grosse ist. Vermögen die Molecüle ihre electricen Ladungen hierbei theilweise auszugleichen, so wird man schliessen müssen, dass innerhalb eines kleinen Raumes alle Molecüle nahezu gleiche Ladungen besitzen. Bezeichnet man die durchschnittliche Ladung eines dieser Molecüle mit  $\epsilon$  und die Anzahl derselben in 1 ccm mit  $N$ , so erhält man für die räumliche Dichte der freien Ladung an jener Stelle:

$$(1) \quad \rho = \epsilon \cdot N,$$

wobei, wie im Folgenden stets, alle Grössen im electrostatistischen C.-G.-S.-Systeme gemessen werden sollen.

Das im Gasraume herrschende Potentialgefäll verursacht Druckunterschiede, vermag aber direct keine continuirliche Strömung hervorzubringen. Diese ist vielmehr in der Veränderlichkeit von  $\rho$  und  $\epsilon$  mit dem Orte und in dem molecularen Austausch bei der Begegnung begründet. Der ganze Vorgang lässt sich mit der Wärmeleitung in Parallele stellen.

Durch ein Flächenstück  $df$ , das senkrecht zur  $X$ -Axe steht, gehen im Zeitelemente  $dt$  im Sinne der wachsenden  $x$ :

$$\frac{N}{2} \cdot u_m \cdot df \cdot dt$$

Molecüle über, wenn  $u_m$  das arithmetische Mittel der positiven Geschwindigkeitscomponenten  $u$  (berechnet also mit Ausschluss aller sich im negativen Sinne bewegendenden Molecüle) bedeutet, und eine ebenso grosse Zahl passirt die Fläche

im entgegengesetzten Sinne. Der mittlere senkrechte Abstand der Stelle, an welcher der letzte Zusammenstoß stattfand von  $df$ , sei  $a$ . Derselbe ergibt sich aus dem Maxwell'schen Gesetze der Geschwindigkeitsvertheilung durch eine bekannte Rechnung, auf welche indessen hier nicht zurückgegriffen zu werden braucht.

Die die Fläche  $df$  durchschreitenden Molecüle führen electrische Ladungen mit sich, deren Höhe von dem Orte des letzten Zusammenstoßes abhängt. Für die specifische Stromintensität  $i_x$  erhält man demnach:

$$i_x = -N \cdot u_m \cdot a \cdot \frac{\partial s}{\partial x},$$

wofür auch, da  $N$  nur geringe Aenderungen mit  $x$  zeigen kann, sich setzen lässt:

$$(2) \quad i_x = -c \frac{\partial q}{\partial x},$$

wobei der Coëfficient  $c$  zwar von Druck und Temperatur des Gases, nicht aber von den Coordinaten abhängig ist.

Für den continuirlichen Strom muss die Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z} = 0,$$

oder, wenn  $\Delta^2$  das Zeichen der Laplace'schen Operation bedeutet:

$$(3) \quad \Delta^2 \rho = 0.$$

Verbindet man hiermit die Laplace-Poisson'sche Gleichung und bezeichnet das electrostatische Potential mit  $\varphi$ , so ist dieses der Differentialgleichung unterworfen:

$$(4) \quad \Delta^2 (\Delta^2 \varphi) = 0.$$

In dem mittleren Theile einer langen, geraden Entladungsröhre wird man annehmen können, dass die äquipotentiellen Flächen senkrecht zur Rohraxe stehen und nur eine geringe Krümmung besitzen. Es müsste dann  $\varphi$  eine algebraische Function dritten und  $\rho$  eine solche ersten Grades der längs der Rohraxe gemessenen Abscisse sein.

Nach den Versuchen von Hittorf ist die Vertheilung des Potentials im freien Gasraume bei verschiedenen Stromintensitäten nicht merklich verschieden. Mit dieser Erfah-

rungsthatsache lässt sich die eben besprochene Hypothese nicht wohl vereinigen, wie Gl. (2) und die mit ihr in Verbindung zu bringende Laplace-Poisson'sche Gleichung deutlich zeigt. Ueberdies finden die Hittorf'schen Resultate eine indirecte Bestätigung durch die Beobachtung des Hrn. E. Wiedemann, dass die im Rohre entwickelte Wärmemenge der Stromintensität und nicht dem Quadrate derselben proportional ist.

Es wird sich demnach der Schluss nicht abweisen lassen, dass die Annahme I dem wahren Vorgange bei der Entladung nicht entspricht.

#### b. Verfolgung der Hypothese II.

Nachdem ich durch die oben dargelegten Erwägungen dazu gelangte, alle übrigen a priori möglich erscheinenden Annahmen zu verwerfen, muss ich schliessen, dass die Hypothese II, resp. die Hypothese IV, welche sich mit der als erforderlich erkannten Beschränkung nicht mehr wesentlich von jener unterscheidet, den Mechanismus der Entladung richtig schildere. In der That wird sich zeigen, dass die Schlüsse, welche sich aus ihr in Bezug auf das Stromgesetz ableiten lassen, den bisher bekannten Fundamentalhatsachen nicht widersprechen.

Es sei zunächst der Weg eines einzelnen electrisirten Molecüls unter einer Menge electrisch neutraler Molecüle desselben Gases betrachtet. Wenn keine electrische Kraft die Bewegung beeinflusst, möge  $u$  die Geschwindigkeitscomponente parallel zur  $X$ -Axe bezeichnen; dieselbe ist eine Function der Zeit, welche zwischen zwei Zusammenstößen constante und während derselben schnell wechselnde Werthe ergibt. Besteht dagegen ein Potentialgefäll, so tritt eine Variation von  $u$  ein, welche mit  $\delta u$  bezeichnet werden soll. Für die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen gilt die Gleichung:

$$(5) \quad \frac{d\delta u}{dt} = -\frac{e}{m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

worin  $m$  die Masse des Molecüls bedeutet.

Um den Einfluss der Zusammenstösse beurtheilen zu können, nehme ich an, dass neben dem soeben betrachteten

sich noch eine Anzahl anderer Molecüle unter den gleichen Bedingungen in der Gasmasse befinde. Der mittlere Werth  $u_m$  aller  $u$  ist dann gleich Null zu setzen, während der mittlere Werth der  $\delta u$  oder  $\delta u_m$  als eine stetige Function der Zeit angesehen werden kann.

Die Grössenordnung des Zeitelementes  $dt$  soll so gewählt sein, dass es zwar gegenüber der mittleren Dauer zwischen zwei Zusammenstössen verschwindet, während andererseits innerhalb derselben doch eine gewisse relativ kleine, absolut genommen aber nicht unbeträchtliche Zahl der electrisirten Molecüle zum Zusammenstosse gelangt. Die Veränderung, welche  $\delta u_m$  in  $dt$  erfährt, setzt sich dann aus zwei Theilen zusammen, aus einer Vergrösserung, welche der Beschleunigung der nicht zusammenstossenden Molecüle durch die elektrische Kraft ihren Ursprung verdankt, und aus einer Verringerung wegen der theilweisen Uebertragung des durch die  $\delta u$  bedingten Momentes auf die neutralen Molecüle. Man könnte unter der Annahme der Gültigkeit der Gesetze des elastischen Stosses und auf Grund des Maxwell'schen Gesetzes denjenigen Bruchtheil jenes Momentes berechnen, welcher den electrisirten Molecülen selbst verbleibt. Da aber zu so specialisirenden Betrachtungen hier gar keine Nöthigung vorliegt, werde ich mich von denselben frei halten und den auf die neutralen Molecüle abgegebenen Bruchtheil jenes Momentes durch den unbekannten, aber constanten Factor  $\alpha$  charakterisiren, von dem ich nur noch annehme, dass er positiv ist und zwischen 0 und 1 liegt, ohne sich einer dieser beiden Grenzen sehr zu nähern.

Man erhält dann die Gleichung:

$$(6) \quad \frac{d\delta u_m}{dt} = -\frac{e}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\alpha}{\tau_m} \cdot \delta u_m,$$

in welcher  $\tau_m$  die mittlere Dauer des freien Weges zwischen zwei Zusammenstössen bedeutet.

Die Gleichung (6) kann sofort integrirt werden, und man erhält aus ihr:

$$-\frac{e}{m} \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\alpha}{\tau_m} \delta u_m = C \cdot e^{-\frac{\alpha}{\tau_m} \cdot t}.$$

Die Integrationsconstante  $C$  lässt sich ermitteln, wenn der Anfangszustand (für  $t = 0$ ) bekannt ist. Den grössten Werth nimmt  $\delta u_m$  für  $t = \infty$  an. Diesem Werthe kommt es aber schon dann sehr nahe, wenn  $t$  viel grösser als  $\tau_m$  geworden ist, d. h. schon nach Ablauf einer Zeitdauer, die zu gering ist, um die Molecüle nach Orten mit merklich abgeänderten Bedingungen überzuführen. Wir dürfen daher überall setzen:

$$(7) \quad \delta u_m = - \frac{\tau_m}{\alpha} \cdot \frac{s}{m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

Analoge Gleichungen gelten für die anderen Coordinatenrichtungen.

Bei der Ableitung dieser Gleichung ist keine Rücksicht darauf genommen worden, dass die electricische Kraft Druckdifferenzen im Gase hervorruft, welche einen Rückstrom des ganzen Gemisches neutraler und electricirter Molecüle hervorrufen. Diesem Umstande wird alsbald durch die Bedingung Rechnung getragen werden, dass die Zahl aller im Volumenelemente enthaltenen Molecüle sich mit der Zeit nicht ändern darf.

Die Zahl der Molecüle in 1 ccm, welche die Ladung  $\epsilon$  bis  $\epsilon + d\epsilon$  besitzen, sei jetzt mit  $Nf(\epsilon) d\epsilon$  bezeichnet;  $f(\epsilon)$  ist dann nicht nur von  $\epsilon$ , sondern auch von den Coordinaten abhängig. Dann ist:

$$(8) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(\epsilon) d\epsilon = 1.$$

Der durch die Bewegungen  $\delta u_m$  veranlasste Electricitätsstrom im Sinne der  $X$ -Axe wird gleich:

$$- \frac{\tau_m}{\alpha \cdot m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot N \int_{-\infty}^{+\infty} f(\epsilon) \epsilon^2 d\epsilon.$$

Die Gesamtzahl der die Flächeneinheit im Sinne der positiven  $X$ -Axe mehr als im entgegengesetzten Sinne passirenden Molecüle, welche die soeben angegebene Ladung überführen, wird durch einen Ausdruck dargestellt, den man aus dem Vorstehenden erhält, wenn man unter dem Integralzeichen einen der beiden Factoren  $\epsilon$  unterdrückt. Mit Be-

nutzung des Zeichens  $\rho$  für die räumliche Dichte der freien Ladung kann man dafür auch schreiben:

$$-\frac{\tau_m}{\alpha m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \rho.$$

Der Rückstrom, welcher durch die im Sinne der  $X$ -Axe bestehende Druckdifferenz veranlasst wird, ergibt sich hieraus durch Multiplication mit  $\rho/N$ .

Bei Aufstellung der Gleichung für die wirklich eintretende Stromcomponente  $i_x$  ist noch auf die Wirkung der Diffusion Rücksicht zu nehmen, welche durch die Veränderlichkeit von  $f(\varepsilon)$  mit dem Orte bedingt wird. Bezeichnet man den von Temperatur und Dichte des Gases in bekannter Weise abhängigen Diffusionscoefficienten mit  $D$ , so erhält man schliesslich:

$$(9) \quad i_x = -\frac{\tau_m}{\alpha m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \left\{ N \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) \cdot \varepsilon^2 d\varepsilon - \frac{\varrho^2}{N} \right\} - D \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x}.$$

Durch diese Formel wird das gesuchte Stromgesetz noch nicht in expliciter Form gegeben, da vorläufig kein Anhaltspunkt für die Ermittlung der Function  $f(\varepsilon)$  besteht. Wenigstens haben mich verschiedene Bemühungen in dieser Hinsicht bisher nicht zum Ziele geführt. Doch hindert dies nicht, aus Gleichung (9) eine Reihe wichtiger Schlüsse zu ziehen.

Der nächstliegende Schritt wird nun darin bestehen müssen, zu versuchen, ob man durch vereinfachende Annahmen über die Gestalt der Function  $f(\varepsilon)$  sich den bisher bekannten Thatsachen anzuschliessen vermag.

#### c. Specialisirung der gefundenen Lösung.

Nur beispielsweise soll hier in der soeben erwähnten Absicht der einfachste Fall behandelt werden, welcher in Bezug auf die Form der Function  $f(\varepsilon)$  gedacht werden kann. Derselbe beansprucht übrigens aus dem Grunde ein besonderes Interesse, weil er der Annahme von der electrolytischen Leitung der Gase entspricht.

Es sei also jetzt (indessen nur vorübergehend) angenommen, dass unter den  $N$  Gasmoleculen, welche das Volumen



von 1 ccm ausfüllen,  $n$  sich befinden, welche die bei allen gleiche positive Ladung  $\epsilon$  besitzen, während  $n'$  mit der negativen Ladung  $-\epsilon_1$  behaftet, und alle  $N - n - n_1$  übrigen unelectrisch sind. In diesem Falle ist  $\rho = \epsilon n - \epsilon_1 n_1$  zu setzen, und die Gl. (9) geht über in:

$$(9_a) \quad i_s = - \frac{\tau_m}{\alpha \cdot m} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} \left\{ \epsilon^2 \frac{n(N-n)}{N} + \epsilon_1^2 \frac{n_1(N-n_1)}{N} + 2\epsilon\epsilon_1 \frac{nn_1}{N} \right\}.$$

Das Glied, welches sich auf die Diffusion bezieht, habe ich dabei vernachlässigt. Dass dasselbe unter gewöhnlichen Umständen ziemlich irrelevant sei, lässt sich schon von vornherein vermuthen; es ergibt sich dies aber auch aus den weiterhin folgenden Auseinandersetzungen.

Der durch die Formel (9<sub>a</sub>) gegebene Ausdruck schliesst sich in mehrfacher Beziehung den Erfahrungen an. Zunächst vermag  $i_s$  grösser zu werden, ohne dass sich  $\partial \varphi / \partial x$  merklich ändert, und zwar durch blosse Aenderung der  $n$  und  $n_1$ . Allerdings würde in dieser Hinsicht ein Maximum erreicht werden können, dessen analytische Bedingung von der Relation zwischen  $n$  und  $n_1$  abhängt. Man würde also annehmen haben, dass bei den bisher ausgeführten Versuchen die Zahl der neutralen Molecüle jene der electrisirten sehr überwog.

Ferner wächst mit abnehmender Gasdichte die „Leitungsfähigkeit“ des Gases. Freilich ergibt die Formel eine Abnahme dieser Leitungsfähigkeit bei steigender Temperatur. Indessen gilt dies nur so lange, als der ganze Entladungsraum erwärmt wird, und in diesem Falle wird aller Wahrscheinlichkeit nach der Vorgang an den Electroden in einem dem Stromflusse günstigen Sinne beeinflusst, d. h.  $n$  und  $n'$  erhöht, sodass trotz der Verringerung des vor der Klammer stehenden Factors  $\tau_m$  der Strom anwachsen kann. Erhitzt man dagegen nur local, so wird nicht nur  $\tau_m$ , sondern zugleich  $N$  geändert. Die Verkleinerung von  $\tau_m$  erniedrigt, die gleichzeitige Verminderung von  $N$  erhöht die Leitungsfähigkeit.

Es hat gar keine Schwierigkeit, diese Verhältnisse rechnungsmässig zu verfolgen; ich sehe aber von der Wiedergabe der betreffenden Formeln ab, weil es vorläufig keineswegs



in meiner Absicht liegt, die Gl. (9<sub>a</sub>) für das wahre Stromgesetz auszugeben. Für jetzt genügt es, nachgewiesen zu haben, dass Gl. (9<sub>a</sub>) und daher auch die allgemeinere Gl. (9) den hier zur Prüfung herangezogenen Thatsachen nicht widerspricht.

d. Numerische Werthe.

Das nach der Convectionstheorie anzunehmende Stromgesetz Gl. (9) lässt keine Vorausberechnung der in einem concreten Falle zu erwartenden Stromintensität zu, weil in demselben noch eine unbekannte Function enthalten ist. Dagegen kann man umgekehrt die durch das Experiment gegebenen Zahlenwerthe zur Erforschung jener Unbekannten benutzen. Diesen Weg habe ich bisher nur in beschränktem Umfange einschlagen können, weil Versuchsreihen, in denen alle in Gl. (9) vorkommenden, der Messung zugänglichen Grössen zusammengehörig festgestellt wären, bisher nicht vorliegen. Indessen reicht das vorhandene Material aus, das Vorausgegangene wenigstens zu erläutern und das später Folgende zu begründen.

Setzt man der Kürze wegen:

$$(10) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} N f(\varepsilon) \frac{\varepsilon^2}{m} d\varepsilon = \gamma,$$

so lässt Gl. (9) einen Schluss auf den Werth von  $\gamma$  wenigstens der Grössenordnung nach zu. Es sei in einem Entladungsrohre die spezifische Stromintensität =  $10^7$  mechanischen Einheiten; d. h. etwa  $1/300$  Daniell-Siemens auf 1 qcm Querschnittsfläche, ein Werth, um welchen die von den Herren E. Wiedemann und Hertz beobachteten Grössen schwanken. Ferner soll im freien Gasraume (bei grösserer Rohrlänge)  $\partial\varphi/\partial x = 1/1500$  statischen Einheiten, d. h. etwa 1 Volt auf 5 cm gesetzt werden, was im Hinblick auf die Versuche des Hrn. Hittorf wenigstens ungefähr den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen wird. Setzt man die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen  $\tau_m = 10^{-6}$  sec, so entspricht dies einer relativ hohen Verdünnung, die aber vielfach bei diesen Versuchen überschritten wurde. Für  $\alpha$  möge rund 0,5 gesetzt werden, was wenigstens der Grössenordnung nach auch in

dem Falle als sicher zulässig zu erachten ist, wenn die in dem Entladungsraum vorhandenen Molecüle, resp. Atome verschiedene Massen haben.

Berücksichtigt man in Gl. (9) nur das mit  $\gamma$  behaftete Glied und setzt die angegebenen Werthe ein, so erhält man daraus:

$$\gamma = 75 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-2}.$$

In Wirklichkeit muss indessen  $\gamma$  noch etwas grösser sein wegen des zweiten Gliedes in der Klammer der Gl. (9), während der Einfluss der Diffusion wieder vernachlässigt werden kann. Aus der Ableitung der Formeln geht indessen hervor, dass dieser Umstand auf die Grössenordnung des für  $\gamma$  zu setzenden Werthes nicht von merklichem Einflusse sein kann.

Es wird nun zu prüfen sein, ob der sehr hohe Werth von  $\gamma$ , auf den wir hier geführt wurden, sich auf Grund unserer bisherigen Kenntniss als wahrscheinlich oder wenigstens als möglich bewährt. Den grössten Werth würde  $\gamma$  nach Gl. (10) annehmen, wenn alle Molecüle die grösste (positive oder negative) Ladung hätten. Umgekehrt muss diese grösste Ladung einzelner Molecüle wesentlich höher sein, als wir sie durch gleiche Vertheilung auf alle Molecüle berechnen können. Unter dieser letzteren Annahme würde man für  $\gamma$  setzen können:

$$\frac{Ne^2}{m} \quad \text{oder} \quad \frac{\rho^2}{Nm}.$$

Denken wir uns die Röhre mit Sauerstoff gefüllt, so würde im Einklange mit der Annahme für  $r_m$  die Dichte etwa gleich  $5 \cdot 10^{-6}$  derjenigen bei atmosphärischem Drucke, und daher  $N \cdot m$  ungefähr gleich  $6 \cdot 10^{-8}$  g pro Cubikcentimeter zu setzen sein. Damit würden wir auf den Werth:

$$\rho = 22 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$$

geführt. Um eine missverständliche Auffassung dieses Resultates zu verhüten, hebe ich noch ausdrücklich hervor, dass bei der Ableitung desselben so gerechnet wurde, als wenn alle Ladungen das gleiche Vorzeichen hätten, weil dieses letztere auf den Werth von  $\gamma$  ganz ohne Einfluss ist. Der gefundene Werth von  $\rho$  ist also keineswegs mit dem wahren Werthe der räumlichen Dichte der freien Ladung zu wechseln.

Immerhin lässt uns dieses Resultat erkennen, dass Molecüle mit so hohen (theils positiven, theils negativen) Ladungen vorkommen müssen, dass man auf den ersten Blick an der Wahrscheinlichkeit derselben und damit an der Zulässigkeit der ganzen Convectionstheorie zweifeln möchte. Dieser Zweifel verschwindet indessen, wenn man zum Vergleiche eine Angabe über die Electrolyse des Wassers heranzieht. Man weiss, dass bei diesem Processe 1 Amp. in der Secunde rund 0,08 mg Sauerstoff abscheidet. Andererseits entspricht 1 Amp. dem Uebergange von  $3 \cdot 10^9$  electrostatischen Einheiten pro Secunde. Man wird also sagen dürfen, dass an 1 g Sauerstoff etwa  $40 \cdot 10^{12}$  mechanische Einheiten der Electricität gebunden erscheinen. Nach diesem Maassstabe würden wir auf die in dem oben behandelten Beispiele in 1 cm enthaltene Menge von  $6 \cdot 10^{-8}$  g einen electrischen Inhalt von  $24 \cdot 10^5$  C.-G.-S.-Einheiten als möglich anzusehen haben.

Diese Zahl ist aber nicht nur von gleicher Grössenordnung wie die oben als mindestens nothwendig gefundene, sondern übertrifft sie noch um das Hundertfache.

In grober Annäherung müssen wir also bei Zugrundelegung der Convectionstheorie den geladenen Molecülen Ladungen von gleicher Grössenordnung zuschreiben, wie sie bei der Electrolyse an jene geknüpft erscheinen.

Man wird mir wohl ohne weiteres zugeben, dass dieses Resultat viel eher geeignet erscheint, die untersuchte Hypothese zu stützen, als dieselbe zu entkräften. Ebenso gelangt man zu Ergebnissen, welche mit den hier gezogenen Grundlinien der Convectionstheorie conform sind, wenn man die Kräfte und Beschleunigungen bestimmt, welche den electrisirten Molecülen zukommen.

Zu diesem Zwecke greife ich auf Gl. (5) zurück. Setzt man, wie seither,  $Nm = 6 \cdot 10^{-8}$ ,  $\partial \varphi / \partial x = 1/1500$  und  $Nt > 22 \cdot 10^3$ , so wird:

$$\frac{du'}{dt} > 24 \cdot 10^7.$$

Die electrische Kraft ist also ganz erheblich grösser als die Schwerkraft. Nehmen wir dem oben gezogenen Vergleiche entsprechend an, dass der wahre Werth von  $du'/dt$

für die Molecüle mit der grössten Ladung 100 mal so gross ist als die gefundene untere Grenze, so kommen wir auf eine Beschleunigung, welche  $24 \cdot 10^6$  mal so gross ist als jene der Schwere. Während der Zeit  $\tau_m = 10^{-6}$  sec zwischen zwei Zusammenstössen kommt eine Geschwindigkeitsvermehrung von 240 m pro Secunde, d. h. eine zwar erhebliche, aber keineswegs excessive Erhöhung der Temperatur zu Stande.

Es ist klar, dass bei der Wirksamkeit so grosser Kräfte der Einfluss der Diffusion auf den Strom unter gewöhnlichen Umständen nicht in Betracht kommen kann.

#### e. Stromschwankungen.

Die Erklärung des Zustandekommens der Stromschwankungen, und namentlich der grossen Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser letzteren legt scheinbar der Convectionstheorie die grössten Schwierigkeiten in den Weg. Dies geht so weit, dass man geglaubt hat, den electricisch geladenen Molecülen Geschwindigkeiten von 10 Meilen und mehr beilegen zu müssen. Nachdem sich diese vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie ganz unhaltbare Annahme auch durch optische Versuche zurückweisen liess, hielt man sich für berechtigt, auf die gänzliche Unhaltbarkeit der Convectionstheorie zu schliessen.

Die Zurückweisung jenes Einwandes wird daher als der wichtigste Theil dieser Untersuchung zu betrachten sein. Diese Zurückweisung ist mir nicht nur vollständig gelungen, sondern ich wurde zu diesem Resultate auch ohne jegliche ad hoc eingeführte Annahme durch eine consequente Weiterentwicklung der an die Spitze dieser Untersuchung gestellten Annahme II geführt. Der Einwand, welcher die Convectionstheorie für immer zu beseitigen schien, erweist sich daher nicht nur als nicht stichhaltig, sondern er ist geradezu falsch, weil er mit den Grundanschauungen über den convectiven Entladungsvorgang unvereinbar ist. Der Beweis, den ich für diese Behauptung jetzt führen werde, ist ein rein mathematischer und daher, wenn kein Rechenfehler vorliegt, zwingender.

In einem Gasraume möge zunächst ein constanter electricischer Strom bestehen. Die Intensität desselben kann auch

gleich Null sein, nur soll dann angenommen werden, dass diejenige Mischung geladener und neutraler Molecüle vorhanden ist, welche hier als Vorbedingung für das Zustandekommen eines Gasstromes erkannt wurde.

Der vorher constante Zustand soll dann zur Zeit  $t = 0$  an irgend einem Orte eine Störung erfahren. Es soll die Stromschwankung behandelt werden, die dadurch in dem ganzen durchströmten Raume bewirkt wird. Da wir nach den Versuchsergebnissen von vornherein vermuthen müssen, dass sich diese Schwankung mit äusserst grosser Geschwindigkeit fortpflanzt, genügt es, den Vorgang innerhalb einer Zeit zu betrachten, die so klein ist, dass dagegen selbst die Zeitdauer zwischen zwei Zusammenstössen verschwindet.

Die Bezeichnungen der den Stromschwankungen entsprechenden Grössen sollen von den früher gebrauchten gleichartigen durch Accente unterschieden werden. Der Stromcomponente  $i_x$ , welche der Zeit nach constant ist, superponirt sich also die variable Intensität  $i'_x$ . Ebenso ist  $\varphi'$  die Variation des Potentials  $\varphi$ , welche durch die Störung und die durch sie veranlasste Stromschwankung zu Stande kommt.

An Stelle der Gl. (6) tritt jetzt:

$$(11) \quad \frac{\partial u'}{\partial t} = - \frac{e}{m} \frac{\partial \varphi'}{\partial x}.$$

Denn während des sehr kleinen Zeitraumes, in dem der Verlauf der Stromschwankung untersucht werden soll, bleibt das zweite Glied auf der rechten Seite der Gl. (6), welches die Wirkung der vereinzelt vorkommenden Zusammenstösse berücksichtigt, unendlich klein gegenüber dem ersten. Da  $i'_x$  in leicht ersichtlicher Weise von  $u'$  abhängt, ergibt sich aus Gl. (11) mit Benutzung des durch Gl. (10) definirten Werthes  $\gamma$ :

$$(12) \quad \frac{\partial i'_x}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial \varphi'}{\partial x}, \quad \frac{\partial i'_y}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial \varphi'}{\partial y}, \quad \frac{\partial i'_z}{\partial t} = -\gamma \frac{\partial \varphi'}{\partial z}.$$

Differentiirt man der Reihe nach diese Gleichungen nach  $x, y, z$  und addirt, so erhält man:

$$(13) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial i'_x}{\partial x} + \frac{\partial i'_y}{\partial y} + \frac{\partial i'_z}{\partial z} \right\} = -\gamma \Delta^2 \varphi'.$$

Der Klammerwerth auf der linken Seite stellt aber den

negativen Differentialquotienten der Dichte  $\rho'$  nach der Zeit dar, während man für die rechte Seite den aus der Laplace-Poisson'schen Gleichung folgenden Werth einsetzen kann. Man erhält hierdurch:

$$(14) \quad \frac{\partial^2 \rho'}{\partial t^2} = -4\pi\gamma \cdot \rho'.$$

Die vollständige Lösung dieser Differentialgleichung ist:

$$(15) \quad \rho' = U_1 \cos(t\sqrt{4\pi\gamma}) + U_2 \sin(t\sqrt{4\pi\gamma}),$$

worin  $U_1$  und  $U_2$  von der Zeit unabhängige Functionen der Coordinaten sind.

Die Gleichung (15) spricht aus, dass sich die Störung in Form einer Welle ausbreitet. Für die Schwingungsdauer  $t_0$  einer Welle erhält man:

$$(16) \quad t_0 = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}.$$

Oben ergab sich, dass man  $\gamma$  höher als  $75 \cdot 10^{14} \text{ sec}^{-2}$  setzen muss. Demnach ist der höchste Werth, den man vorläufig für  $t_0$  setzen kann:

$$t_0 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ sec},$$

jedenfalls also nur ein ziemlich kleiner Bruchtheil der mittleren Zeitdauer zwischen zwei Zusammenstößen.

Um aus der Schwingungsdauer auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit schliessen zu können, bedarf man noch eines Kriteriums für die Wellenlänge. Durch die hier dargelegte Theorie wird ein solches nicht gegeben; vielmehr wird derselbe Gasraum fähig sein, Stromschwingungen von verschiedener Wellenlänge fortzupflanzen, je nach der Art der Erregung.

Es liegt nahe, die Stromschwankungen in Parallele zu stellen mit den Schallschwingungen. Der Schall pflanzt sich dadurch fort, dass die von demselben afficirten Molecüle beim Anstosse ihren Nachbarmolecülen einen Theil des der Schallschwingung entsprechenden Momentes abgeben. Bei der Stromschwankung beginnt dagegen der Einfluss der afficirten Molecüle auf ihre Nachbarmolecüle schon lange vor dem Zusammenstosse und bei den minimalsten Verrückungen. Die Gleichung (16) und der aus ihr gefundene Zahlenwerth zeigen, dass die Stromschwankung schon um eine Anzahl von Wellenlängen vorangeschritten ist, bis jedes Molecül

durchschnittlich einmal zum Anstosse gelangt. Daraus erklärt sich die viel grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Stromschwankung gegenüber jener des Schalles.

Im Gegensatze zur Fortpflanzung des Schalles und jener des Lichtes ist ein Gasraum von gegebener Zusammensetzung nur zur Fortpflanzung von Stromschwankungen gleicher Schwingungsdauer fähig. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit muss daher für verschiedene Wellenlängen verschieden gross ausfallen. Offenbar entsprechen indessen relativ kleinen Wellenlängen mit Rücksicht auf Gleichung (16) schon beträchtliche Fortpflanzungsgeschwindigkeiten.

Wer dächte bei der Discussion dieser Stromschwankungen nicht an die geschichtete Entladung? Es liegt zwar keineswegs in meiner Absicht, hier die Frage zu erörtern, wie durch die Bewegungen der geladenen und neutralen Moleküle die Lichterscheinungen im Entladungsraume bedingt werden. Die Analogie jener Schichten mit den Phasen einer Schwingungsbewegung ist aber eine so offenbare und auch schon längst hervorgehobene, dass ich nicht umhin kann, auf dieselbe hier Rücksicht zu nehmen. Es soll davon aber nur mit dem ausdrücklichen Vorbehalte Gebrauch gemacht werden, dass die Widerlegung der gegen die Convectionshypothese vorgebrachten Einwände von der Benutzung dieses Beweismittels ganz unabhängig ist.

Setzt man dem Schichtenabstande ungefähr entsprechend die Wellenlänge der behandelten Stromschwankung gleich 5 cm, so wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit grösser als  $25 \cdot 10^7$  cm oder mehr als 300 Meilen in der Secunde. Die Geschwindigkeiten der leuchtenden Gasmoleküle sind hiergegen unvergleichlich gering und nicht grösser, als sie die kinetische Gastheorie für die betreffende Temperatur erfordert.

Für eine Welle, welche sich in der Richtung der X-Axe ausbreitet, erhält man noch:

$$(17) \left\{ \begin{aligned} i'_x &= c_1 + w \left\{ c_2 \cos \left( x \sqrt{\frac{4\pi\gamma}{\omega^2}} \right) + c_3 \sin \left( x \sqrt{\frac{4\pi\gamma}{\omega^2}} \right) \right\} \cos (t \sqrt{4\pi\gamma}), \\ &+ w \left\{ c_4 \cos \left( x \sqrt{\frac{4\pi\gamma}{\omega^2}} \right) + c_5 \sin \left( x \sqrt{\frac{4\pi\gamma}{\omega^2}} \right) \right\} \sin (t \sqrt{4\pi\gamma}), \end{aligned} \right.$$



worin die  $c$  constante Coëfficienten und  $w$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeuten.

#### f. Schlussbemerkungen.

Durch die vorstehende Analyse habe ich meinen Zweck erreicht, welcher nur darin bestand, den Nachweis zu führen, dass die Annahme der convectiven Entladung mit den bisher gefundenen Thatsachen keineswegs im Widerspruche steht, vielmehr besser damit zu vereinen ist, als jede andere Theorie. Ich möchte hier nur noch hinzufügen, dass, soweit ich sehe, alle Schwierigkeiten, welche der Erklärung jener Phänomene bisher entgegenstanden, hinwegfallen, wenn man auf die frühere mechanische Theorie der Herren G. Wiedemann und Rühlmann in ihren Grundzügen zurückgeht und sich zugleich einigen der von Hrn. A. Schuster vertretenen Anschauungen anschliesst. In der letzteren Hinsicht glaube ich zwar nicht, dass die wesentlich electrolytische Leitung der Gase durch die Thatsachen bewiesen oder auch nur sehr wahrscheinlich gemacht sei. Indessen sprach bei der hier durchgeführten Untersuchung nichts gegen und manches für jene Annahme; ich habe mich daher bemüht, jene Frage überall als eine offene zu behandeln.

Mehrere Ausführungen des Hrn. Schuster sind indessen, wie mir scheint, nicht mit Nothwendigkeit an die Voraussetzung der electrolytischen Leitung gebunden. Dies gilt besonders von den Bemerkungen über Stromverzweigungen, transversale Leitungsfähigkeit, Widerstand des dunklen Kathodenraumes und das Auftreten der Dunkelfläche (dark area).

Nach alledem halte ich die Auffassung der Gasentladung als einer wesentlich convectiven für die richtige Erklärung der Thatsachen, sei es nun, wie ich zunächst annehmen möchte, dass die unzersetzten Molecüle, sei es, dass die durch Electrolyse aus denselben hervorgehenden Ionen die Vehikel der Electricität bilden.

Leipzig, im Januar 1888.